FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND
FÜNFTES HEFT
MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 148 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 5

Originalabhandlungen — Seite

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. V. Die Elutionskonstanten der „letzten Spuren". Mit 3 Textabbildungen . . . 321

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VI. Die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration. Mit 7 Textabbildungen 325

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis Part III. Determination of Zirconium with some Anilic Acids and its Separation from Thorium by Solvent Extraction 334

Schrader, R., Eine Methode zur Trennung von α- und γ-Eisen(III)-oxyden. Mit 4 Textabbildungen 339

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat**, Iodine Monochloride as a Catalyst in the Reduction of Vanadium(V) by Arsenious Oxide 347

Banerjee, G., Direct Complexometric Titration of Thorium with Versene using SPADNS 349

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg/Sachsen
Abteilung für physikalische und analytische Chemie

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie

V. Mitteilung

Die Elutionskonstanten der „letzten Spuren"

Von
D. JENTZSCH

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. August 1955)

1. Einleitung

In vorangegangenen Mitteilungen[1-3] war bei der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Elementen in salzsaurer Lösung an dem Anionenaustauscher Wofatit L 150 nur von den Elutionskonstanten der „ersten Spuren" des entsprechenden Elementes Gebrauch gemacht worden.

Dies bedeutet, daß in der Gleichung

$$E_e = d \cdot A/V_e \qquad (1)$$

V_e das Volumen in Milliliter an Salzsäure bestimmter Konzentration ist, bei dem die „ersten Elementspuren" im Eluat nachweisbar sind.

Im folgenden wird nach Gleichung

$$E_l = d \cdot A/V_l \qquad (2)$$

die Elutionskonstante der „letzten Spuren" für eine Reihe von Elementen beschrieben. V_l bedeutet in Gleichung 2 das gesamte Volumen an Salzsäure, nach dessen Ausfluß aus der Säule nichts mehr von dem entsprechendem Element im Eluat nachgewiesen werden kann.

2. Die Elutionskonstante E_l

In Abb. 1 und 2 (S. 322, 323) sind die Elutionskonstanten E_l neben den entsprechenden Werten von E_e aufgeführt. Die in Abb. 1 wiedergegebene Gruppe enthält die Elemente Aluminium, Arsen, Calcium, Kobalt, Magnesium und Nickel, bei denen, wie auch die E_e-Werte zeigen, von einer Bindung an den Wofatit bei keiner Säurekonzentration gesprochen werden kann. Die in Abb. 2 gezeigte Gruppe besteht aus den Elementen Eisen(III), Eisen(II), Cadmium, Kupfer, Mangan und Zink, die bei bestimmter Säurekonzentration gebunden werden.

Bei Vergleich des Verlaufs der E_l-Werte mit dem der E_e-Werte in den graphischen Darstellungen zeigt sich, daß im allgemeinen die E_l-Kurven mit den entsprechenden E_e-Kurven parallel gehen. Zum Beispiel sind Knickpunkte sowohl bei den E_e- als auch bei den E_l-Kurven bei nahezu den gleichen Säurekonzentrationen vorhanden.

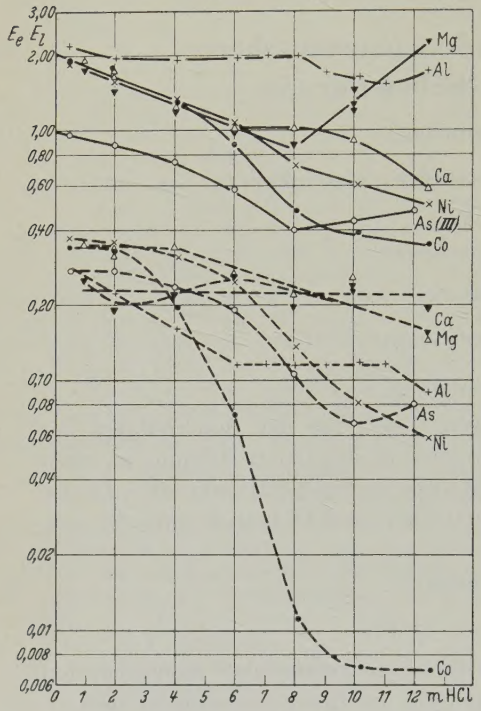

Abb. 1. Die Elutionskonstanten E_e und E_l für die Elemente Aluminium, Arsen, Calcium, Kobalt, Magnesium und Nickel in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Versuchsbedingungen: Wofatit L 150, Körnung 0,08—0,15 mm; Säulendimensionen d = 10—25 cm, A = 0,50—0,65 cm² ——— E_e ····· E_l

Die Bedeutung der Elutionskonstanten E_l liegt darin, daß bei Kenntnis dieser Werte Trennungen zwischen Elementen oder Elementgruppen noch genauer berechnet werden können. Bereits in früheren Mitteilungen [2,3] war eine genügend große Differenz der Elutionskonstanten der zu trennenden Elemente als erstes Kriterium genannt worden. Eine Trennung kann jedoch nur dann quantitativ sein, wenn Gleichung 3 erfüllt wird:

$$E^1_l - E^2_e > 0. \qquad (3)$$

Wohl kann man annehmen, daß, wenn Gleichung 4 erfüllt wird

$$E^1_e - E^2_e \gg 0 \qquad (4)$$

auch Gl. 3 Gültigkeit hat. Besser ist jedoch eine direkte Prüfung von Gl. 3 an Hand der oben gegebenen Abbildungen.

2 Beispiele sollen dies erläutern:

1. Eine Eisen(III)/Zink-Trennung sollte — bei ausschließlicher Betrachtung von Gl. 4 — bereits bei 5 m Salzsäure möglich sein, denn nach Abb. 2 gilt:

$$E^{Fe}_e/_{5\text{m}} - E^{Zn}_e/_{5\text{m}} > 0.$$

Bei Berücksichtigung von Gl. 3 ergibt sich aber aus dem gleichen Diagramm ablesbar:

$$E^{Fe}_l/_{5\text{m}} - E^{Zn}_e/_{5\text{m}} < 0,$$

daß eine quantitative Trennung keineswegs möglich ist auf Grund der schnelleren Wanderung der ersten Zinkspuren gegenüber den letzten Eisenspuren. Bereits ab 4 m Salzsäure wird jedoch Gl. 3 richtig erfüllt und eine quantitative Trennung ist einwandfrei — wie es auch früher besprochen wurde — möglich.

2. Ähnliche Verhältnisse gelten für eine Mangan(II)/Zink-Trennung bei hohen Säurekonzentrationen. Obwohl bei 7 m Salzsäure

$$E_e^{Mn}/_{7\,m} - E_e^{Zn}/_{7\,m} > 0$$

ist, ergibt wieder die Anwendung von Gl. 3,

$$E_l^{Mn}/_{7\,m} - E_e^{Zn}/_{7\,m} < 0,$$

daß eine quantitative Trennung nicht möglich ist. Bei niederen Säurekonzentrationen ist die Trennung ohne weiteres quantitativ.

Bei der Auswertung der beiden Diagramme fallen einige Elemente mit sehr kleinen E_l-Werten auf. Als Extrem ist hierbei das Kobalt zu nennen, das zwischen 5 m und 12 m Salzsäure eine starke Adsorption zeigt, so daß die letzten Elementspuren nur mit großen Säurevolumina ausgewaschen werden können. Damit wird selbst eine quantitative Kobalt - Cadmium - Trennung unmöglich, was sich auch ohne Mühe bei Anwendung der Gl. 3 und 4 ergibt. Hier weist die absolute Größe von E_l deutlich darauf hin, daß nicht nur eine elektrostatische Bindung zwischen Austauscher und Elementkomplex vorliegen kann.

Aus den gleichen Gründen empfiehlt es sich nicht, eine Nickel- und Arsen(III)-Abtrennung von anderen Elementen bei Säurekonzentrationen über 7 m durchzuführen, da auch die letzten Spuren dieser Elemente stark nachziehen und zum Auswaschen große Säuremengen benötigen.

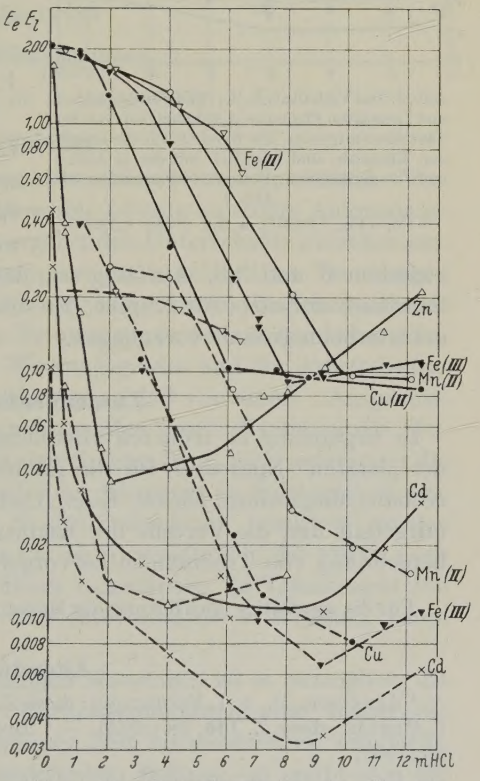

Abb. 2. Die Elutionskonstanten der Elemente Eisen(III), Eisen(II), Cadmium, Kupfer, Mangan und Zink. Versuchsbedingungen wie Abb. 1
E_e ..... E_l

Bemerkenswert sind die E_e-Werte von Cadmium, das außerordentlich gut haftet und zudem bei der Elution den Vorteil hat, mit geringen Säuremengen auswaschbar zu sein (siehe unten). Eine quantitative Trennung von zahlreichen anderen Elementen ist deshalb leicht ausführbar.

Abb. 3 zeigt zu dem eben Gesagten die graphische Darstellung, hier ist auf der Ordinate das Verhältnis E_e/E_l für jedes Element bei bestimmter Säurekonzentration aufgezeichnet. Bei Anwendung von Gl. 1 und 2 ergibt sich, daß

$$E_e/E_l = V_l/V_e \qquad (5)$$

ist. Dieser Quotient gibt also unabhängig von den Säulendimensionen an, wieviel mal größer das Elutionsvolumen der „letzten Spuren" V_l gegenüber dem Elutionsvermögen der „ersten Spuren" V_e ist.

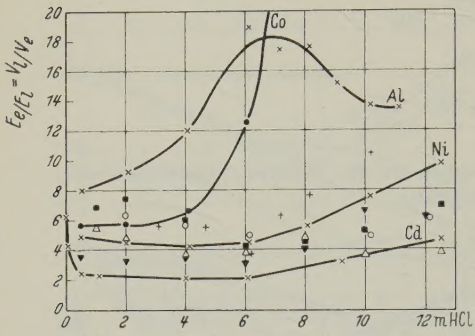

Abb. 3. Das Verhältnis E_e/E_l für die in den Abb. 1 und 2 gezeigten Elemente in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Die Symbole für die einzelnen Elemente sind identisch mit den in Abb. 1 und 2 gewählten. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

+ Cu, • Co, ○ Fe(III), ■ Mg, △ Zn, ▼ As(III).

Der Übersicht wegen sind nur 4 Linien ausgezogen, die zugleich gewissen extremen Verhältnissen entsprechen. Die Hauptzahl der Elemente liegt im Verhältnis V_l/V_e zwischen 6 und 3,5. Auffällig ist dabei der hohe Quotient von 7 m Salzsäure aufwärts für Kupfer. Es scheint hier eine ähnliche Bindungsart wie beim Kobalt vorzuliegen.

Zusammenfassung

In Ergänzung zu früheren Mitteilungen sind die Elutionskonstanten der „letzten" Spuren E_l für die Elemente Aluminium, Arsen, Calcium, Kobalt, Magnesium, Nickel, Eisen, Cadmium, Kupfer, Mangan und Zink mitgeteilt und die Vorteile der Kenntnis dieser Zahlen für die Vorausberechnung von Trennungen hervorgehoben.

Für die sorgfältige Ausführung der Messungen danke ich Herrn W. Kretzschmar.

Literatur

[1] JENTZSCH, D., u. I. FROTSCHER: diese Z. **144**, 17 (1955). — [2] JENTZSCH, D., u. I. PAWLIK: diese Z. **146**, 88 (1955). — [3] JENTZSCH, D., u. I. PAWLIK: diese Z. **147**, 20 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. D. JENTZSCH, Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg/Sachsen
Abteilung für physikalische und analytische Chemie

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie

VI. Mitteilung

Die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration

Von
D. JENTZSCH

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. August 1955)

1. Einleitung

In früheren Mitteilungen[1–4] waren das qualitative und quantitative Verhalten zahlreicher Elemente in salzsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher beschrieben und die sich ergebenden Unterschiede zwischen einzelnen Elementen und Elementgruppen zu quantitativen Trennungen ausgenützt worden. Ziel der gesamten Arbeiten ist es, ein Arbeitsschema zu schaffen, mit dem quantitative Trennungen in der anorganischen analytischen Chemie bezüglich ihres Wirkungsgrades und der Arbeitsbedingungen vorausberechnet werden können, so daß von einem „Ausprobieren" weitgehend Abstand genommen werden kann. Nachdem die Elutionskonstanten der ersten und letzten Spuren (bzw. die vordere und die hintere Front der Adsorptionsbande) der Elemente in Abhängigkeit von Säurekonzentrationen und den Säulendimensionen ermittelt worden waren, fehlte als wichtigste Größe für die Anwendung in der Praxis noch die Konzentrationsabhängigkeit dieser Konstanten, da Trennungen von Mischungen, deren Elemente im Gewichtsverhältnis 1 : 1 stehen, kaum vorkommen.

Infolge der Vielzahl der notwendigen Messungen ist es unmöglich, die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten aller bisher beschriebenen Elemente in annehmbarer Zeit einwandfrei zu ermitteln. Berücksichtigt man jedoch die praktischen Belange, so ergibt sich für eine Trennung zweier Elemente, die beide mit einer von 36 mg je Versuch verschiedenen Konzentration vorliegen, folgendes:

Für Element 1, das infolge der gewählten Säurekonzentration gleich durch die Säule hindurchläuft, ist nur die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l (der „letzten Spuren") von Interesse. Für Element 2, das zunächst gebunden wird, ist jedoch die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e (der „ersten Spuren") wichtig,

um durch Wahl der Arbeitsbedingungen einen zu frühen Durchbruch vermeiden zu können. Auf die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l für das durchlaufende Element kann in gewissem Umfange aus Messungen für das zu bindende Element geschlossen werden.

Mit diesen Messungen sollte unter anderem auch der Zusammenhang zwischen der Größe der Elutionskonstanten E_e und der Konzentrationsabhängigkeit von E_e gesucht werden. Ferner mußte der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten bei verschiedenen Säurekonzentrationen Aussagen über die Komplexladung gestatten, die ja in erster Linie mit den Einfluß der Elementkonzentration hervorruft.

Die Messungen wurden zunächst für Zink und Cadmium — als Beispiel für die Elemente, deren E_e ein Minimum durchläuft — und für Kupfer als Beispiel für Elemente, deren E_e nur einen Knickpunkt hat, ausgeführt.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e für Zink

Aus dem Elutionskonstanten E_e/Säurekonzentrations-Diagramm — vgl. hierzu Abb. 2 in der V. Mitteilung[4] — wurden für die Messungen bei verschiedenen Zinkkonzentrationen solche Säurekonzentrationen ausgewählt, die für bestimmte Kurvenäste — und damit für bestimmte Komplexzustände — charakteristisch sind.

Die Säurekonzentrationen sind folgende:

1. 0,5 m: Die Bindung zwischen Element und Austauscher ist bereits lose, das Zink wandert merklich durch die Säule; bei geringen Schwankungen der Säurekonzentration ändert sich die Elutionskonstante E_e stark.

2. 1,71 m: Die Bindung zwischen Element und Austauscher ist sehr fest, hat jedoch ihren maximalen Wert noch nicht erreicht.

3. 2,06 m: Der Komplex ist hier am festesten gebunden.

4. 3,99 m: Die Bindung ist wieder lockerer als bei 2,06 m, aber immer noch sehr gut.

5. 6,05 m: Die Bindungsfestigkeit hat weiter abgenommen und ist etwa die gleiche wie bei 1,71 m.

6. 7,95 m: Die Bindungsfestigkeit ist wesentlich geringer und bereits bei dieser Molarität charakteristisch für die bei hohen Säurekonzentrationen stark zunehmende Elutionskonstante E_e.

Abb. 1 zeigt die graphische Darstellung der Änderungen von E_e (Ordinate) in Abhängigkeit von der Einwaage in Milligramm an Zink. Um eine bessere Auswertung zu ermöglichen, ist hier gegenüber anderen Darstellungen auch die Ordinate in linearem Maßstab gezeichnet.

Die Auswertung von Abb. 1 ergibt nun folgendes: Für die verschiedenen Säurekonzentrationen werden gerade Linien erhalten, die je nach der Salzsäuremolarität einen verschiedenen Anstieg haben. Dieser nimmt nicht von niederen zu hohen Molaritäten stetig zu, sondern durchläuft ein Minimum. Vergleicht man diese Geradenanstiege (m) mit der ab-

soluten Größe der Elutionskonstanten E_e bei einer bestimmten Gewichtsmenge — z. B. 36 mg Zink — so erkennt man:

Im Gebiet größter Haftfestigkeit des Komplexes am Austauscher, also bei 2,06 und 3,99 m Salzsäure, verläuft die Gerade am flachsten ($m_2 = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$, $m_4 = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$), d. h., die Elutionskonstante E_e ändert sich

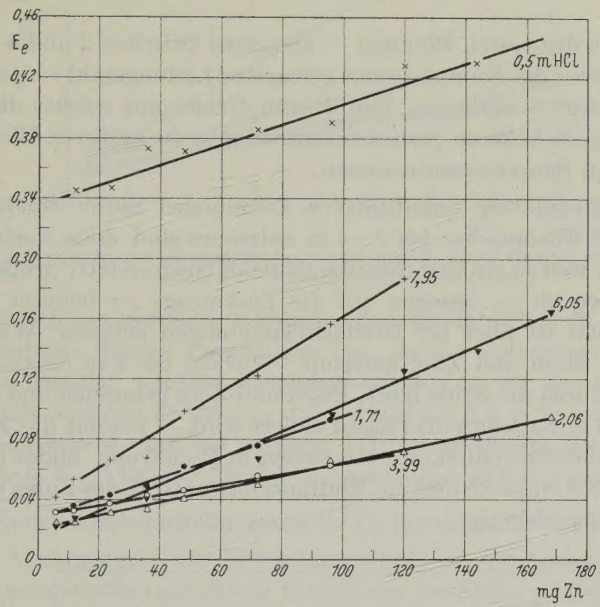

Abb. 1. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e für Zink bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen: Wofatit L 150; Körnung 0,08—0,15 mm; Säulendimensionen: d = 10—15 cm, A = 0,50—0,65 cm²; Fließgeschwindigkeit: 100—120 ml/Std

mit zunehmender Zinkkonzentration im Untersuchungsbereich nur wenig. Nach höheren Säuremolaritäten zu — also bei 6,05 und 7,95 m — nimmt die Haftfestigkeit ab und damit wird auch der Verlauf der Geraden steiler ($m_6 = 8{,}9 \cdot 10^{-4}$, $m_8 = 12{,}7 \cdot 10^{-4}$).

Bei niederen Säuremolaritäten — wie bei 1,71 und 0,5 m — bei denen ebenfalls die Haftfestigkeit bedeutend abnimmt, ist wieder ein größerer Anstieg zu verzeichnen ($m_{1,7} = 7 \cdot 10^{-4}$, $m_{0,5} = 7 \cdot 10^{-4}$), der bei beiden Molaritäten wahrscheinlich gleich ist, bei weitem jedoch nicht die Größe wie bei hohen Säurekonzentrationen erreicht. (Für die Messungen bei 0,5 m Salzsäure ergibt sich eine wesentlich größere Fehlergrenze als bei den anderen Versuchsreihen. Hier ist anscheinend die Hydrolyse des Komplexes so weit fortgeschritten und zudem die Abhängigkeit des E_e von der Säurekonzentration so groß, daß auch bei vielen Wiederholungen keine besseren Ergebnisse erzielt werden konnten.)

Nimmt man an, daß es sich bei den Reaktionen zwischen den Chlorokomplexen des Zinks und dem Austauscher nur — oder größtenteils — um elektrostatische Bindungen im untersuchten Konzentrationsbereich handelt, so gibt der Geradenanstieg Hinweise über die Größe der Komplexladung. Wenn auch vorläufig von einer vollständigen Deutung abgesehen werden muß, so kann doch trotz aller Vorsicht folgendes gesagt werden:

Im Bereich der besten Bindung — also etwa zwischen 2 und 4 m Salzsäure — müssen die Komplexe mit geringster Ladungszahl — geringster Geradenanstieg — vorliegen. Von diesem Gebiet aus wächst die Komplexladung nach höheren Säurekonzentrationen zu größeren Werten als nach niederen Säurekonzentrationen.

Für die Ausführung quantitativer Trennungen durch Bindung des Zinks an den Austauscher bei 2—4 m Salzsäure sind diese Verhältnisse sehr günstig, weil so ein und dieselbe Säule in einem relativ großen Konzentrationsbereich — bezogen auf die Zinkmenge — benutzt werden kann. Vorsicht ist aber bei Dreifach-Trennungen geboten. Wird z. B. Aluminium, Eisen und Zink getrennt — wobei bei 9 m Salzsäure das Aluminium durch die Säule läuft, Eisen und Zink gebunden und schließlich bei 2—3 m Salzsäure das Eisen eluiert wird — kommt das Zink zunächst mit höheren Säurekonzentrationen in Berührung, bildet dadurch hochgeladene Komplexe und die Elutionskonstante E_e des Zinks ist stark konzentrationsabhängig.

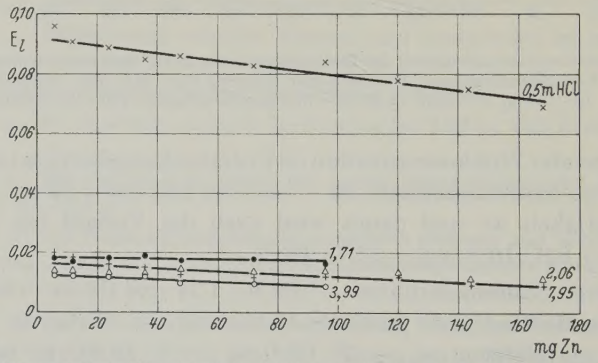

Abb. 2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l für Zink bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l von Zink

Mit den gleichen Versuchen wurde bei denselben Säuremolaritäten auch die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l gemessen. Abb. 2 zeigt dafür die graphische Darstellung. Gegenüber der Abb. 1 fällt auf, daß die E_l-Werte sich kaum merklich mit zunehmender

Konzentration ändern. Nur bei 0,5 m Salzsäure ist die Neigung der Geraden etwas größer. Berechnet man den Quotienten $E_e/E_l = V_l/V_e$ — vergleiche hierzu die V. Mitteilung — so ergeben sich demzufolge wieder Gerade, die in ihrer Neigung denen im E_e/mg-Diagramm ähnlich sind.

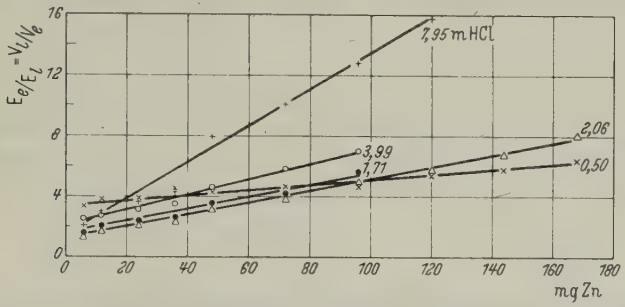

Abb. 3. Die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses E_e/E_l für Zink bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

Es läßt sich aus der Abb. 3 ablesen, daß bei ähnlichen E_e-Werten trotz verschiedener Säurekonzentration fast gleiche Volumina zur gesamten Elution benötigt werden. Besonders wichtig ist für den späteren Vergleich mit anderen Elementen der Verlauf für 0,5 m Salzsäure; aus diesem geht hervor, daß bei geringer Haftfestigkeit am Austauscher das Verhältnis V_l/V_e mit der Elementkonzentration sich nur wenig verändert.

4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e von Cadmium

Die Abhängigkeit der Elutionskonstante E_e des Cadmiums von der Säurekonzentration gleicht im Prinzip der des Zinks — vergleiche hierzu Abb. 2 der V. Mitteilung[4] —. Cadmium wird zwar im Vergleich zum Zink noch fester gebunden, auch wird das Maximum der Bindungsfestigkeit erst bei höheren Säurekonzentrationen erreicht, aber ebenso wie beim Zink nimmt auch hier bei höheren Säurekonzentrationen die Elutions-

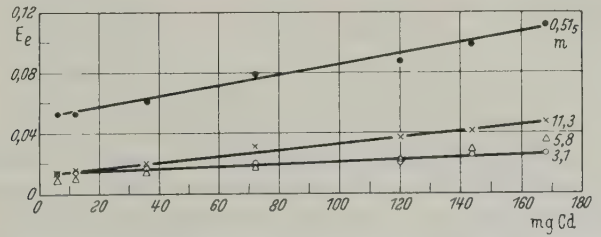

Abb. 4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e für Cadmium bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

konstante E_e wieder zu. Da auch komplexchemisch das Cadmium dem Zink sehr nahe steht, war bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit ein ähnliches Verhalten wie beim Zink zu erwarten.

Abb. 4 (S. 329) zeigt tatsächlich wieder im Elutionskonstanten/Konzentrations-Diagramm gerade Linien, die je nach der Säurekonzentration eine verschiedene Neigung haben. Auch hier ergibt sich, daß im Gebiet kleinster E_e-Werte — bezogen auf eine Normaleinwaage von 36 mg — der Geradenanstieg am geringsten ist (3,1 und 5,8 m). Sowohl bei niederen

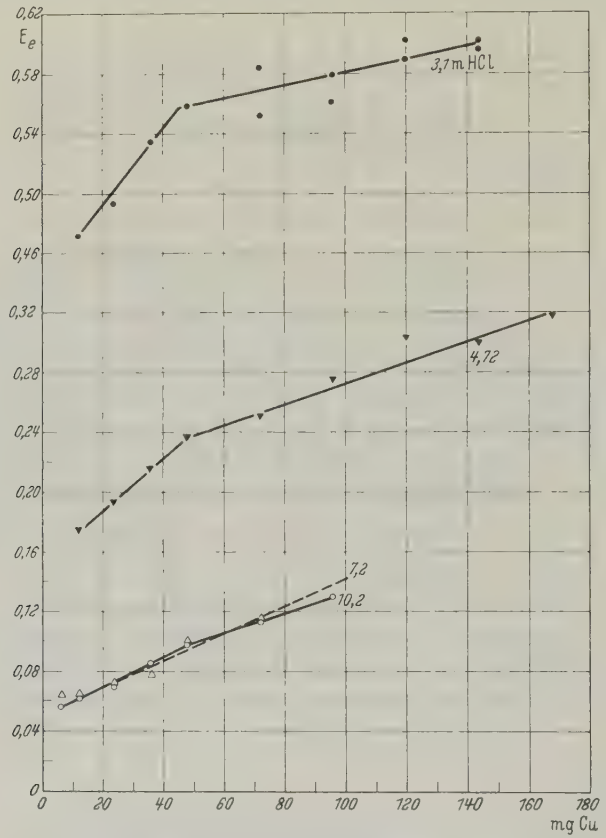

Abb. 5. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_e für Kupfer bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

(0,5 m) als auch bei höheren Molaritäten (11,3 m), bei denen die E_e-Werte wieder zugenommen haben, ergeben sich steilere Anstiege, die also auf eine größere Änderung von E_e mit der Konzentration hinweisen.

5. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstante E_e von Kupfer

Die Abhängigkeit der Elutionskonstanten E_e des Kupfers von der Säurekonzentration — vergleiche hierzu Abb. 2 in der V. Mitteilung[4] — ist wesentlich einfacher als beim Zink und Cadmium. Hier galt es vor allem zu

beweisen, um Unterlagen für quantitative Trennungen zu haben, bei denen das Kupfer vom Austauscher zunächst gebunden wird, daß im Gebiet von etwa 6—10 m Salzsäure die gleiche Konzentrationsabhängigkeit vorliegt.

Abb. 5 zeigt die einzelnen Kurven für 10,2, 7,2, 4,72 und 3,1 m Salzsäure. Die Auswertung ergibt folgendes:

Die Kurven bestehen aus zwei geraden Teilen, die bei etwa 48 mg Kupfer zusammenstoßen, und deren Winkel mit abnehmender Säurekonzentration immer kleiner werden, da die ersten Geraden an Steilheit zunehmen. Die zweiten geraden Teile zeigen innerhalb der Fehlergrenzen etwa die gleichen Anstiege; danach ergibt sich, daß unabhängig von der

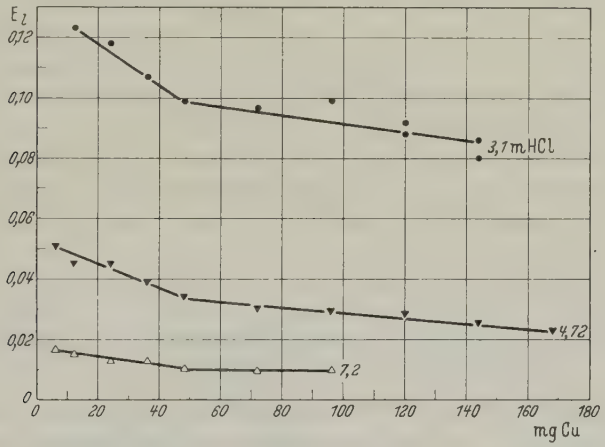

Abb. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l für Kupfer bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

Säurekonzentration für Mengen über 48 mg Kupfer die gleiche Konzentrationsabhängigkeit vorliegt — was unter Umständen gleichen Komplexladungen entspricht —, während unter 48 mg Kupfer bedeutende Unterschiede auftreten. Die Identität des Kurvenverlaufes bei 10,2 und 7,2 m Salzsäure beweist, daß bei beiden Säurekonzentrationen der gleiche Komplex vorliegen muß. Der flache Anstieg der ersten Geraden weist ferner darauf hin, daß dieser Komplex gegenüber den Komplexen bei anderen Säurekonzentrationen die geringste Ladungszahl haben muß. Wenn auch beim Kupfer die Möglichkeit der Mitwirkung einer Adsorption am Austauscher größer als beim Zink und Cadmium ist, läßt sich doch im Vergleich zu diesen sagen, daß bei höheren Säurekonzentrationen hier keine höher geladenen Komplexe gebildet werden. Die Neigung des ersten Geradenteiles weist darauf hin, daß mit zunehmender Hydrolyse des Komplexes die (nichtelektrostatische) Adsorption zunimmt.

6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l von Kupfer

Abb. 6 (S. 331) zeigt die zugehörige Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l. Im Unterschied zum Zink treten auch hier merkliche Änderungen auf. Wohl sind diese bei hohen Säurekonzentrationen (7,2 m) — bzw. bei Komplexen niedriger Ladungszahl — am geringsten oder gar nicht vorhanden, bei 4,72 und 3,1 m Salzsäure sind sie jedoch nicht zu übersehen. Wie bei den E_e-Kurven treten auch hier bei 48 mg die gleichen Knickpunkte auf.

Der in Abb. 7 dargestellte Quotient $E_e/E_l = V_l/V_e$ hat in Abhängigkeit von der Konzentration unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen

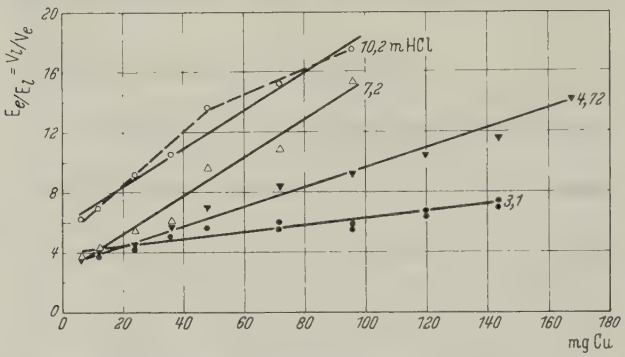

Abb. 7. Die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses E_e/E_l für Kupfer bei verschiedener Säurekonzentration. Versuchsbedingungen wie Abb. 1

nahezu linearen Verlauf. Der Volumenbedarf — im allgemeinen etwas höher als beim Zink — zum Eluieren nimmt mit sinkender Säurekonzentration stetig ab.

7. Zusammenfassende Verallgemeinerungen

Die Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten gestatten, die Versuchsbedingungen auch bei Abweichungen von der Normalkonzentration (36 mg) festzulegen. Günstig für die praktische Anwendung ist hierbei, daß im Gebiet größter Adsorption die geringste Änderung der Elutionskonstanten E_e mit der Konzentration im Vergleich mit dem Verhalten der Konstanten bei anderen Säurekonzentrationen vorliegt. Für Zink gilt das für das Säurekonzentrationsgebiet von 2—4 m, für Cadmium von 3,1 bis etwa 8 m und für Kupfer von 7—12 m Salzsäure.

Für diese Gebiete können die in den Tab. 1—3 angegebenen Anstiegwerte der Geraden zur Berechnung der Elutionskonstanten E_e herangezogen werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten E_l kann dabei meist vernachlässigt werden, da die Elutionsvolumina sowieso mit Sicherheiten festgelegt sind.

Es ist verständlich, daß zunächst das ganze Adsorptionsverhalten der Elemente abhängig ist von dem Umfang der Komplexbildung — vergleiche hierzu II. Mitteilung[1]. Das durch die Elutionskonstanten und vor allem durch die Elutionskonstante E_e quantitativ beschriebene Verhalten eines Elementes bei einer bestimmten Einwaage und verschiedenen Säurekonzentrationen ist bestimmt von dem Aufbau des Komplexes — Komplexladung, z. B. Komplexradius — und dem Vermögen des Elementes, mit dem Austauscher außer der elektrostatischen Bindung zu reagieren („reine" Adsorption). Da der Aufbau der Komplexe in stark sauren Lösungen mit anderen Methoden schwierig zu bestimmen ist, können auf diesem Umwege aus dem Verlauf der Elutionskonstante E_e in Abhängigkeit von Säurekonzentration und Elementkonzentration Angaben darüber gemacht werden.

Obwohl quantitative Vergleiche auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit zwischen den Elementen noch nicht möglich sind, fällt auf, daß bei allen 3 untersuchten Elementen die Elutionskonstanten E_e im Gebiet der größten Haftfestigkeit am wenigsten von der Konzentration abhängig sind. Qualitativ läßt sich das nur durch das Vorliegen der Komplexe niedrigster Ladungszahl erklären. Auch aus unseren Messungen ergibt sich — in Übereinstimmung mit einer Notiz von Kraus u. Moore[5] — daß höher geladene Komplexe bei hohen Säurekonzentrationen weniger gut gebunden werden. Das Ansteigen der Elutionskonstanten E_e von verschiedenen Elementen — wie z. B. Zink, Cadmium und Zinn(II), vergleiche hierzu auch Abb. 2 in der V. Mitteilung[4] — bei höheren Säurekonzentrationen ist also sicher auf die Bildung mehrfach geladener Komplexe zurückzuführen.

Für die sorgfältige Ausführung der Messungen danke ich Herrn W. Kretschmar.

Literatur

[1] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955). — [2] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955). — [3] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **147**, 20 (1955). — [4] Jentzsch, D.: diese Z. **148**, 321 (1955). — [5] Kraus, K. J., and G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. D. Jentzsch, Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part III. Determination of Zirconium with some Anilic Acids and its Separation from Thorium by Solvent Extraction

By
SACHINDRA KUMAR DATTA

(Eingegangen am 6. September 1955)

Most of the organic compounds which found application for the determination of thorium proved as useful reagents for zirconium also. The anilic acids prepared from phthalic anhydride and some aromatic amines, were used in the previous paper for the gravimetric estimation of thorium[1]. Some of these acids produced quantitative precipitation of zirconium as well. These compounds, being practically insoluble in water, may be used in alcoholic or diluted acetic acid solution or in the form of sodium-salts in aqueous solution, the addition of electrolytes like sodium or ammonium acetate or ammonium chloride helps in the precipitation. Zirconium may also be separated from many common metals like copper, cadmium, aluminium, chromium, calcium, barium, strontium, zinc, magnesium, cobalt, nickel, uranium and titanium. Iron may be removed by carrying out the precipitation twice with solution of the anilic acid in diluted acetic acid. But thorium presents difficulty as it cannot be removed from zirconium by adjusting the p_H of the mixture, since both the metals are precipitated almost within the same p_H range. Attempts have been made to separate thorium from zirconium after precipitating them with the nitranilic acids by means of solvent extraction. Solvent extraction being a very useful process, has found wide application in the analytical field specially in colorimetric work[6]. Various metals[4] and their organic compounds have been extracted by suitable organic solvents in order to free them from interfering foreign ions[7]. Amyl acetate has been used in this paper for extracting the thorium salts of nitranilic acids.

Experimental

Reagents and Chemicals. The anilic acids were prepared from phthalic anhydride and aromatic amines like aniline, o- and p-toluidine, m- and p-nitranilines, o-anisidine and α-naphthylamine, as described in part I of this series.

Stock solutions of thorium nitrate, zirconium nitrate and soluble salts of other metals (all reagent grades) were prepared and their metal contents determined by standard methods. The cerite earth solutions were prepared from the acid extract

of monazite[5], from which thorium was completely removed with phenyl acetic acid[2], from the filtrate the total rare earths were determined by oxalic acid.

Solution of Reagents. 1% solution of anilic acids in 50% alcohol was prepared with the aid of heat. The aqueous solutions of sodium salts were prepared by dissolving the anilic acids in the minimum quantity of 0,1 n NaOH filtering and neutralising the solution with 0,1 N acetic acid to slight acidity. As the nitranilic acids are slightly soluble in acetic acid a 0.5% solution of these acids in diluted acetic acid was also employed.

Analytical Procedure

To aliquot quantities of standard zirconium nitrate solution were added 5 ml. of 2% solution of ammonium acetate or ammonium chloride and then an excess amount of the alcoholic solution of the reagent. The mixture was boiled for 10 min, when a white or yellowish-white precipitate appeared. When the sodium salt solution of the reagent was used, the precipitate was coarser and appeared almost immediately in the cold. On adding the acetic acid solution of the nitranilic acids to the zirconium solution, at first a turbidity appeared, which on boiling for 10 min., after adding 5 ml. of 2% solution of ammonium acetate, coagulated. The precipitate was filtered, washed with water and then with 50% alcohol. The dried precipitate was ignited to the oxide. Some of the representative results are indicated in table 1.

Table 1. *Determination of Zirconium with the Anilic Acids.*

Anilic acid from:	Serial No.	ZrO_2 taken g.	ZrO_2 found g.	Anilic acid from:	Serial No.	ZrO_2 taken g.	ZrO_2 found g.
Aniline	AN-1	0.0462	0.0403	o-toluidine	AN-4	0.0462	0.0432
		0.0308	0.0249			0.0308	0.0288
		0.0231	0.0192			0.0231	0.0205
		0.0154	0.0131			0.0154	0.0132
o-nitraniline	AN-2	0.0462	0.0464	p-toluidine	AN-5	0.0462	0.0460
		0.0308	0.0307			0.0234	0.0234
		0.0231	0.0234			0.0231	0.0234
		0.0154	0.0156			0.0156	0.0153
		0.0077	0.0074			0.0077	0.0072
p-nitraaniline	AN-3	0.0462	0.0463	o-anisidine	AN-6	0.0307	0.0300
		0.0308	0.0310			0.0231	0.0224
		0.0231	0.0234			0.0187	0.0176
		0.0154	0.0151			0.0154	0.0141
		0.0077	0.0075			0.0077	0.0051
α-naphthyl-amine	AN-7	0.0462	0.0463	α-naphthyl-amine	AN-7	0.0187	0.0189
		0.0308	0.0306			0.0154	0.0151
		0.0231	0.0228			0.0077	0.0073

Influence of Hydrogen Ion Concentration

The organic reagents generally precipitate zirconium in high acid concentration[3]. In order to examine the effect of acidity on the precipitation of zirconium by these reagents, it was estimated in solutions having different p_H values with all the anilic acids. The p_H was adjusted by the addition of buffer mixtures. The results shown in the table 2 (p.336), indicate

that only nitranilic acids and the acids obtained from p-toluidine and α-naphthylamine are suitable reagents for the determination of zirconium; other acids are not effective.

Table 2. *Estimation of Zirconium at Different* p_H*-Values.* ZrO_2 taken — 0.0154 g

p_H g. ZrO_2 obtn. by:	1.8	2	2.7	3	3.6	4.2	4.6
AN-1	0.0112	0.0118	0.0129	0.0131	0.0136	0.0141	0.0143
AN-2	0.0141	0.0150	0.0156	0.0154	0.0155	0.0153	0.0150
AN-3	0.0143	0.0151	0.0154	0.0155	0.0155	0.0155	0.0151
AN-4	0.0129	0.0134	0.0145	0.0144	0.0147	0.0144	0.0143
AN-5	0.0132	0.0144	0.0149	0.0152	0.0153	0.0155	0.0151
AN-6	0.0120	0.0131	0.0134	0.0138	0.0139	0.0143	0.0146
AN-7	0.0121	0.0133	0.0138	0.0141	0.0148	0.0151	0.0153

Composition of the Zirconium Salts of Anilic Acids

A quantity of the zirconium salt of the anilic acid freshly prepared by the methods described, and dried at 110—115° C, was ignited to the oxide in a platinum crucible. From the weight of ZrO_2 obtained, the composition of the salt was calculated. The zirconium salts of nitranilic acids appear to have slightly different composition than those of other anilic acids, like thorium salts, although the compositions of the thorium and zirconium salts of these acids are not alike. In nitro compounds, one acid residue is supposed to be associated with one atom of zirconium and 3 (OH) groups in the molecule along with 2 molecules of water, while the formula of the zirconium salts of the other acids, though not very definite, appear to be $Ac—\underset{\underset{OH}{|}}{Zr} = O$, with no associated water molecules. Hence for these two types of salts, ignition to the oxide is necessary for the estimation of zirconium.

Separation of Zirconium from Foreign Ions

It is seen from table 2, that the anilic acids of p-toluidine, α-naphthylamine and the nitranilic acids only are suitable for the estimation of zirconium, while the acids of aniline, o-toluidine, and o-anisidine are not so effective, so the separation of zirconium from other metals were not carried out with them. Iron and uranium slightly contaminated the zirconium precipitate, which however, could be removed by double precipitation. Nickel and cobalt also required double precipitation. The other metals showed no interference, except thorium, which could not be removed by adjusting the p_H of the solution. Acetic acid solution of the reagents were used for these separations. Some of the data have been shown in table 3 and 4.

Table 3. *Separation of Zirconium from Common Metals*
ZrO_2 taken = 0.0187 g.

Metals	Amount gm.	g ZrO_2 found by			
		AN-2	AN-3	AN-4	AN-5
Cu . . .	0.0213	0.0189	0.0188	0.0189	0.0190
Cd . . .	0.0312	0.0185	0.0187	0.0185	0.0186
Al. . . .	0.0126	0.0184	0.0183	0.0184	0.0185
Cr. . . .	0.0203	0.0189	0.0188	0.0188	0.0189
Ba . . .	0.0137	0.0183	0.0184	0.0183	0.0182
Ca . . .	0.0303	0.0182	0.0183	0.0183	0.0184
Zn . . .	0.0192	0.0186	0.0184	0.0187	0.0184
Mg . . .	0.0151	0.0184	0.0183	0.0185	0.0185
Ni* . . .	0.0132	0.0189	0.0188	0.0186	0.0189
Co* . . .	0.0211	0.0188	0.0190	0.0187	0.0188
Fe* . . .	0.0193	0.0186	0.0189	0.0189	0.0190
U* . . .	0.0217	0.0188	0.0189	0.0188	0.0191
Ti . . .	0.0312	0.0183	0.0186	0.0184	0.0184

* double precipitation.

Table 4. *Separation from Cerite Earths*

ZrO_2 taken gm.	R_2O_3 added gm.	g. ZrO_2 found by			
		AN-2	AN-3	AN-5	AN-7
0.0131	0.0242	0.0134	0.0135	0.0133	0.0134
0.0208	0.0322	0.0210	0.0212	0.0211	0.0212
0.0231	0.0484	0.0235	0.0234	0.0233	0.0235
0.0231	0.0564	0.0236	0.0236	0.0237	0.0237
0.0308	0.0968	0.0313	0.0314	0.0313	0.0317

Separation of Zirconium from Thorium with Nitranilic Acids by Solvent Extraction

As thorium could not be separated from zirconium by the adjustment of p_H of the solution, extraction of one in presence of the other with various organic solvents was tried. For this purpose the solubility of the zirconium salts of nitranilic acids were tested first and are shown in table 5. The solubilities of the zirconium salts of the other acids are not given as they are the same as those of the thorium salts of these acids, which have already been indicated in part II of this series.

Table 5. *Solubility Tests for the Zr-Salts of Nitranilic Acids*

Solvents	Zr-salts of		Solvents	Zr-salts of	
	AN-2	AN-3		AN-2	AN-3
Chloroform . .	sol.	sol.	Ethylacetate . .	sol.	sol.
Benzene	sp. sol.	sp. sol.	Amylacetate . .	insol.	insol.
Toluene	insol.	insol.	Amylalcohol . .	sp. sol.	sp. sol.
Acetone	sol.	sol.	Ether	insol.	insol.

It was further observed that amylacetate is the solvent in which the thorium salts of nitranilic acids are highly soluble in the cold and their zirconium salts are insoluble, on which therefore, the separation is based.

Procedure. To a definite quantity of standard zirconium solution was mixed different amounts of known thorium solution. The p_H of the solutions was varied from 2 to 2.7, with buffer mixtures; this p_H was found to be optimum, as at this p_H thorium is not completely precipitated while the complete precipitation of zirconium occurs with the nitranilic acids. An alcoholic solution (1%) of the nitranilic acid was added in slight excess, followed by 5 ml. of 2% ammonium chloride. The mixture was warmed between 50—60° C for about 25 min., when the precipitation was complete. The solution was allowed to cool down to the room temperature, when different volumes of amylacetate were added the mixture was stirred for 10 min., after which the solvent was extracted or filtered through an extraction crucible and washed with a little amylacetate. The precipitate was dried and ignited to the oxide. The amylacetate portion was evaporated to dryness, the residue boiled with 5 ml. concentrated hydrochloric acid to evaporation and the mass after extracting with water, was precipitated by ammonia, which after washing was ignited to thoria. Some of the selected data are shown in table 6.

Table 6. *Separation of Thorium from Zirconium*

Reagent.	ZrO_2 taken g.	ThO_2 added g.	p_H	Vol. of amyl-acetate ml.	ZrO_2 found g.	ThO_2 recovered g.
AN-2 . . .	0.0115	0.0071	2.0	7	0.0118	0.0063
	0.0115	0.0107	2.7	12	0.0119	0.0102
	0.0154	0.0142	2.7	15	0.0156	0.0138
	0.0154	0.0213	2.7	20	0.0160	0.0208
	0.0154	0.0284	2.7	25	0.0159	0.0277
	0.0154	0.0390	2.7	30	0.0162	0.0379
AN-3 . . .	0.0115	0.0071	2,0	9	0.0117	0.0061
	0.0115	0.0107	2.7	13	0.0118	0.0101
	0.0154	0.0142	2.7	17	0.0158	0.0134
	0.0154	0.0213	2.7	23	0.0158	0.0136
	0.0154	0.0284	2.7	27	0.0163	0.0279
	0.0154	0.0390	2.7	32	0.0165	0.0381

Summary

Seven anilic acids obtained from phthalic anhydride and aromatic amines were studied for their quantitative precipitating action on zirconium. The anilic acids from p-toluidine, m- and p-nitranilines and α-naphthylamine were only found effective for the quantitative determination of zirconium. Zirconium is completely precipitated at a little lower p_H value with these reagents, than thorium. Compositions of the zirconium salts of these acids are not definite, so ignition of the precipitates to zirconia is necessary. Separation of zirconium from common elements like Cu, Al, Cr, Mg, Zn, Ti etc. may be done with ease. But for iron, uranium, cobalt and nickel double precipitation is essential. A considerable amount of thorium has been separated from zirconium, by extraction with amylacetate.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 267 (1955). — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 38 (1955). — [3] Klingenberg, J. J., P. N. Vlannes and M. G. Mendel: Analyt. Chemistry **26**, 754 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 364 (1955). — [4] Leivine, H., and F. Grimaldi: Atomic Energy Com. AECD-3186, U.S.A. — [5] Rao, R.: J. Indian chem. Soc. **27**, 458 (1950). — [6] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, New York, London. — [7] Sudô, E.: J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **74**, 918 (1953).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden (Direktor: Prof. Dr. A. Simon)

Eine Methode zur Trennung von α- und γ-Eisen(III)-oxyden

Von

Richard Schrader

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. September 1955)

1. Problemstellung

Eisen(III)-oxyd tritt in der metastabilen, kubischen, ferromagnetischen γ-Phase und in der stabilen, hexagonalen, paramagnetischen (gelegentlich schwach ferromagnetischen) α-Modifikation auf.

Bei Versuchen, röntgenographisch reine γ-Eisenoxyde mit Flußsäure aufzulösen, stellten wir fest, daß in einigen Fällen, nachdem die Hauptmenge gelöst war, ein sehr schwer löslicher Rückstand verblieb, der nicht ferromagnetisch war. Röntgenaufnahmen wiesen aus, daß dieser Rückstand aus α-Fe_2O_3 bestand. Dieser Befund läßt zwei Deutungen zu:

a) Die Ausgangssubstanz besteht aus einer Mischung von wenig α- neben viel γ-Eisenoxyd. Die Flußsäure löst nur die γ-Phase heraus.

b) Bei der Behandlung mit Flußsäure erfolgt eine teilweise Umwandlung des γ-Oxydes in α-Oxyd. Dieser Umwandlungseffekt kann durch die Flußsäure, den Kochprozeß beim Lösen, durch katalytische Wirkung des Tiegelmaterials usw. hervorgerufen worden sein.

Versuche mit verschiedenen Tiegelarten (Platintiegel, Sinterkorundtiegel, Becherglas) zeigten, daß diese Tiegelmaterialien keine γ-α-Umwandlung katalysieren, desgleichen führt selbst 1½stündiges Kochen von reinem γ-Fe_2O_3 im Wasser zu keiner Umlagerung. Löseversuche mit anderen Säuren, deren Dissoziationskonstante in der Größenordnung von

10^{-4} liegen (Diss.-K. HF bei 20° C = $3{,}7 \cdot 10^{-4}$) und die zum Teil Eisen ebenfalls komplex zu binden vermögen, ergaben keine so eindeutige Aussage wie HF. Es verblieb immer ein ferromagnetischer Rückstand. Löseversuche wurden u. a. durchgeführt mit Essigsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, o-Phthalsäure, sowie Schwefelsäure, Salzsäure. Salpetersäure und Phosphorsäure.

Die Flußsäure scheint somit in der Lage zu sein, Mischungen von α- und γ-Oxyden durch Herauslösen der γ-Phase zu trennen. Wie Vorversuche zeigten, eröffnet sich somit die Möglichkeit, α-Gehalte in γ-Oxyden festzustellen, deren Anteil unter 1—2% liegt und somit röntgenographisch nicht zu erfassen ist. Da derartige Mischungen von Spuren α-Oxyd neben viel γ-Phase häufig auftreten, besteht die Gefahr, daß die magnetischen Meßergebnisse derartiger Pulver in Bezug auf die strukturcharakteristischen Eigenschaften des γ-Oxydgitters falsch diskutiert werden. Es ergab sich somit die Notwendigkeit, die Phasentrennung genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke mußten Löseversuche zuerst an α- und γ-Oxyd-Modellsubstanzen angestellt werden, um die optimale Flußsäurekonzentration, Lösetemperatur und optimale Lösezeit zu finden.

2. Die Modellsubstanzen

a) Zur Verfügung stand eine analysenreine Flußsäure (45,9%), deren Gehalt an Hexafluorokieselsäure zu 0,23% bestimmt wurde (Titration als Na_2SiF_6 mit 0,1 n Natronlauge; siehe Kolthoff[5]).

Zur Ermittlung des Eisengehaltes der Flußsäure fällten wir Eisen(III)-hydroxyd mit Ammoniak aus und colorimetrierten den gelösten und reduzierten Niederschlag mit α, α'-Dipyridyl[1]; Eisengehalt 0,00012%.

b) Als Testsubstanzen stellten wir je ein γ-α-Oxydpaar mit großen Teilchen und kleinen Teilchen her.

γ-Oxyd 1 (großteilig): Fällung und Oxydation nach Haber u. Kaufmann[3], Fälltemperatur 95° C, Abrösten bei 200° C über 3 Std.

α-Oxyd 1 (großteilig): Fällung von Eisen(III)-hydroxyd, Trocknung, dann Temperung bei 800° C.

γ-Oxyd 2 (feinteilig): Fällung von $Fe(OH)_2$ aus $FeSO_4$ (NH_4Cl-sauer) mit $Na_2S_2O_3$, Oxydation mit KJO_3 (nach Hahn u. Hertrich[2]). Temperung des entstandenen γ-Hydrates zu feinteiligem γ-Oxyd bei 200° C.

α-Oxyd 2 (feinteilig): wie bei γ-Oxyd 2, Temperung des γ-Hydrates zu feinteiligem α-Oxyd bei 300° C.

Die Teilchengröße wurde röntgenographisch aus der Verbreiterung der Interferenzen erhalten. Die Aufnahmen der einzelnen hkl erfolgten nach dem fokussierenden Plättchenverfahren gemäß Kochendörfer[4]. Das feinteilige γ-Oxyd 2 wurde über die rhombische Hydratstufe hergestellt. Bei der vorsichtigen Entwässerung zum kubischen γ-Oxyd bleibt der äußere Habitus erhalten, so daß eine Formanisotropie (28 und 52 Å Kantenlänge) der Teilchen zu erkennen ist (Pseudomorphose).

Tab. 1 faßt die analytischen Daten und die röntgenographischen Teilchengrößen dieser Modelloxyde zusammen.

Tabelle I

Oxyd	Ges. Fe %	Fe(II) %	H_2O Glühverl. %	Teilchengr. röntg. Å
Fe_2O_3 . . . . stöchiometr.	69,94	0,00	0,00	
γ-Oxyd 1 . .	68,33	0,12	1,41	
	68,43	0,13	1,36	700
	68,93			
α-Oxyd 1 . .	68,86	0,06	0,89	
	68,86	0,05	0,92	700
	69,41			
γ-Oxyd 2 . .	66,31	0,003	6,13	28/52
α-Oxyd 2 . .	67,35	0,003	4,75	89

3. Löseversuche mit Flußsäure

a) Das Löseverfahren

Zur Ermittlung des gelösten Anteils in Abhängigkeit von der Zeit wurden mehrere Proben eines Oxydes zu je 0,35 g eingewogen. Nach Überführung der Einwaage in einen Kupferbecher erfolgte Zugabe von 100 ml 2%iger Flußsäure. Diese Konzentration hatte sich in Vorversuchen für die Erstellung der Lösungszeitkurve als besonders geeignet erwiesen. Menge und Konzentration genügten bei weitem, um die Einwaage unter Komplexbildung zu $[FeF_6]^{3-}$ zu lösen. Die Auflösung des Oxyds fand durch Rühren mit einem Kunststoffrührer bei konstanter Drehzahl Unterstützung. Nach bestimmten Lösezeiten filtrierten wir die Flußsäure über Kunststofftrichter ab. Der Eisenoxydrückstand wurde mit heißem Wasser gewaschen.

Bestimmung des gelösten Anteils. Das eisenhaltige Flußsäurefiltrat tropfte in eine vorgelegte Ammoniaklösung. Nach Filtrieren und Auswaschen des ausgefällten $Fe(OH)_3$ wurde dieses wieder mit Salzsäure gelöst und das Gesamteisen nach Zimmermann-Reinhardt titriert. Geringe Anteile von Kupfer (Kupferoxyd), die durch die Flußsäure in Lösung gebracht wurden, verblieben im ammoniakalischen Filtrat und störten die Bestimmung nicht. —

Bestimmung des ungelösten Anteils. Den auf dem Filter verbliebenen Bodenkörper lösten wir ebenfalls mit Salzsäure, fällten mit Ammoniak um, wobei die Abtrennung vom Kupfer gelang und titrierten den Gesamteisengehalt des Bodenkörpers nach Zimmermann-Reinhardt.

Für die Aufnahme der Löslichkeitskurve stellten wir getrennte Einwaagen her und unterbrachen den Lösevorgang nach der festgelegten Zeit. Die Ergebnisse ließen sich anfangs schlecht reproduzieren. Nachdem aber alle Oxyde einer vorsichtigen Mörserung unterworfen und die Rührgeschwindigkeiten standardisiert waren, stimmten die Ergebnisse gut überein.

b) Lösung großteiliger Oxyde

Mehrere Proben je eines großteiligen γ-Oxydes 1 und eines großteiligen α-Oxydes 1 unterwarfen wir nach dem beschriebenen Löseverfahren der Einwirkung einer 2%igen Flußsäure bei 20° C. Jede einzelne Einwaage

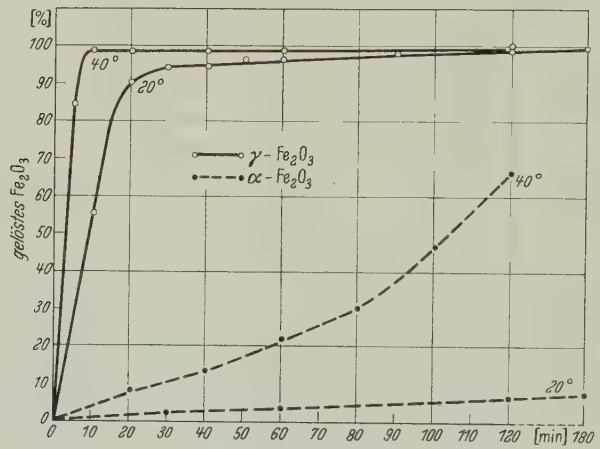

Abb. 1. Auflösung von großteiligem α- und γ-Oxyd in 2%iger HF bei 20° und bei 40° C

wurde nach 10 min bzw. 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 und 180 min im Lösevorgang unterbrochen und Gelöstes und Bodenkörper wie beschrieben analysiert. Tab. 2 enthält die analytischen Ergebnisse und Abb. 1 eine graphische Darstellung des Lösevorganges.

Tabelle 2. *Löseversuch mit 2%iger Flußsäure. $t = 20°$ C. Großteilige Oxyde*

Lösezeit min	Einwaage g	gelöster Anteil % Fe_2O_3	Bodenkörper % Fe_2O_3
γ-Fe_2O_3 1			
10	0,3504	55,5	43,3
20	0,3504	90,4	11,8
30	0,3492	94,3	6,0
40	0,3494	94,7	6,1
50	0,3495	96,8	3,8
60	0,3491	96,3	4,2
90	0,3505	98,4	2,5
120	0,3502	98,7	1,6
180	0,3499	99,6	1,1
α-Fe_2O_3 1			
30	0,3508	2,9	97,3
60	0,3510	3,9	97,8
120	0,3509	7,0	93,6
180	0,3509	7,8	94,0

Das gleiche Oxydpaar verwendeten wir für Löseversuche bei 40° C (Flußsäure 2%ig). Tab. 3 und Abb. 1 fassen die Ergebnisse zusammen.

Eine 2%ige Flußsäure löst mit großer Geschwindigkeit γ-Oxyd auf, während ein α-Oxyd unter den gleichen Bedingungen trotz gleicher Teilchengröße der Kristallite beider Phasen viel schwerer in Lösung geht. Mit steigender Temperatur verkürzen sich die Lösezeiten beider Oxyd-Typen.

Tabelle 3. *Löseversuch mit 2%iger Flußsäure. t = 40° C. Großteilige Oxyde*

Lösezeit min	Einwaage g	gelöster Anteil % Fe_2O_3	Bodenkörper % Fe_2O_3
γ-Fe_2O_3 1			
5	0,3509	84,4	15,6
10	0,3510	99,6	0,6
20	0,3504	98,7	1,4
40	0,3508	98,5	1,1
60	0,3498	98,6	0,7
120	0,3515	99,1	0,2
α-Fe_2O_3 1			
20	0,3503	7,5	93,0
40	0,3507	13,0	87,5
60	0,3503	21,0	80,2
80	0,3506	29,1	71,7
100	0,3508	46,8	53,9
120	0,3506	66,0	34,9

Tabelle 4. *Löseversuche mit 2%iger Flußsäure. Feinteilige Oxyde*

Lösezeit min	Einwaage g	gelöster Anteil % Fe_2O_3	Bodenkörper % Fe_2O_3
Feinteiliges α-Fe_2O_3 2			
1	0,3501	3,5	96,4
5	0,3498	62,8	38,5
10	0,3502	66,5	35,3
20	0,3504	69,7	30,9
30	0,3506	74,7	26,4
60	0,3499	84,4	15,6
90	0,3507	86,9	14,3
120	0,3502	90,7	8,9
180	0,3503	92,5	7,6
Feinteiliges γ-Fe_2O_3 2			
1	0,3496	101,4	0,5
5	0,3494	101,7	0,3
10	0,3497	102,0	0,4
20	0,3498	101,6	0,5

c) Lösung feinteiliger Oxyde

Es liegt nahe, daß die Lösegeschwindigkeit bei feinteiligen Substanzen anders aussieht als bei großteiligen. Zur Prüfung der Verhältnisse bei kleinen Teilchen und zur Klärung der Frage, ob eine α-γ-Trennung bei feinteiligen Oxyden möglich ist, stellten wir Löseversuche mit 2%iger Flußsäure bei 20° C nach dem beschriebenen Verfahren an. (Kleinteilige Oxyde: γ-Oxyd 2, α-Oxyd 2.) Tab. 4 (S. 343) und Abb. 2 zeigen die Ergebnisse.

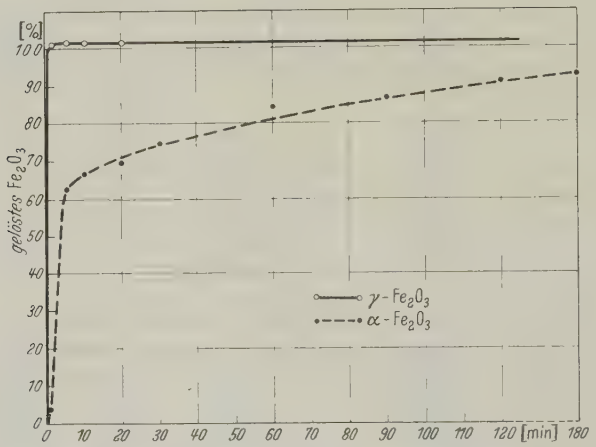

Abb. 2. Auflösung von feinteiligem α- und γ-Oxyd in 2%iger HF bei 20° C

Kleinere Teilchen der gleichen Oxydphasen gehen erwartungsgemäß viel rascher in Lösung. Während ein großteiliges Oxyd erst nach 90 min vollkommen gelöst wird, erreicht ein feinteiliges γ-Oxyd diesen Endwert bereits nach 2 min. α-Oxyde verhalten sich sinngemäß, allerdings liegen ihre Lösezeiten wesentlich höher. Eine Trennung von α- und γ-Oxyd ist also auch bei kleinen Teilchen möglich.

d) Lösung einer α-γ-Mischung (Modell)

Nachdem die verschiedenen Oxydtypen bisher einzeln gelöst worden waren, versuchten wir eine Mischung von großteiligem α- und γ-Oxyd gemeinsam zu lösen. Die Einwaagen an γ-Oxyd 1 und α-Oxyd 1 wurden so gewählt, daß ein Mischungsverhältnis 1 : 1 entstand und die Gesamteinwaage wie bisher 0,35 g betrug. Eine Homogenisierung der beiden Phasen erreichten wir durch gemeinsames Verreiben im Mörser und dreistündiges Mischen in einer Schüttelapparatur. Die Lösung der einzelnen Chargen erfolgte nach Zeit wie bei den bereits beschriebenen Versuchen (HF-Konzentration 2%, Temperatur 20° C).

Die Analysendaten enthält Tab. 5, und Abb. 3 stellt den Lösevorgang graphisch dar.

Die Lösungskurve der α-γ-Mischung zeigt, daß innerhalb von 30 min 50% der Mischung herausgelöst werden. Nach den Ergebnissen der Einzelauflösungen von γ- und α-Oxyd war zu erwarten, daß das γ-Oxyd bevorzugt in Lösung geht, während das α-Oxyd als Bodenkörper zurückbleibt. Der horizontale bzw. schwach ansteigende Verlauf der Kurve über 30 min entspricht der geringen Lösegeschwindigkeit der α-Phase. Um diese berechtigte Annahme experimentell zu fundieren, wurden von den Bodenkörpern der einzelnen Lösezeitversuche röntgenographische Mengenanalysen durchgeführt. Zu diesem Zweck stellten wir zuerst aus den großteiligen γ- und α-Oxyden eine Mischungsreihe (1%, 5%, 10% usw.) auf und fertigten nach Homogenisierung durch vorsichtiges Mörsern und Schütteln DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an. Nach Photometrierung der Diagramme wählten wir je eine intensive Vorwärtslinie mit möglichst kleinem Glanzwinkel beider Phasen aus. Der gebildete Quotient der vermessenen Höhen der Interferenzen über dem Filmuntergrund stellt ein Maß für das bekannte Mischungsverhältnis α-γ-Oxyd dar. Diese Abhängigkeit läßt sich graphisch durch eine Eichkurve veranschaulichen. Vom Bodenkörper wurden nach den einzelnen Lösezeiten Röntgenaufnahmen unter gleichen Bedingungen wie für die Eichkurve ausgeführt und der Intensitätsquotient der gleichen α- und γ-Linien wie bei der Eichkurve ermittelt.

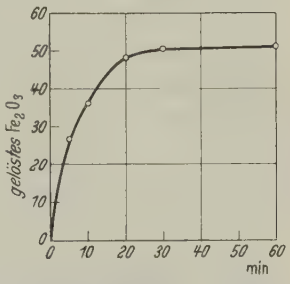

Abb. 3. Auflösung einer α-γ-Oxyd-Mischung (α-Oxyd 1 und γ-Oxyd 1 wie 1:1)

Tabelle 5. *Mischung γ-Fe_2O_3 1 und α-Fe_2O_3 1*

Lösezeit	Einwaage	gelöster Anteil	Bodenkörper			
min	g	% Fe_2O_3	analytisch % Fe_2O_3	berechnet % γ-Fe_2O_3	röntgenographisch % γ-Fe_2O_3	% α-Fe_2O_3
5	0,3500	26,7	75,2	31,5	42	58
10	0,3504	35,9	65,9	22	24	76
20	0,3488	48,3	53,8	3,8	6	94
30	0,3499	50,9	50,7	0	2	98
60	0,3506	50,8	51,1	0	2	98

Mit Hilfe der Eichkurve ließ sich dann der α- und γ-Anteil des Rückstandes bestimmen. Berechnet man den Bodenkörper in seiner Zusammensetzung in Bezug auf α- und γ-Gehalt auf Grund der Analysenwerte und unter der Annahme, daß nur γ-Oxyd in Lösung gegangen ist, so resultiert die gestrichelte Kurve der Abb. 4 (S. 346). Die Zusammensetzung des Bodenkörpers auf Grund der Röntgenanalyse zeigt die ausgezogene

Kurve der gleichen Abbildungen (Tab. 5, S. 345). Die beiden Kurvenzüge sind innerhalb der Fehlergrenze praktisch identisch, was besagt, daß bei einer Mischung von α- und γ-Oxyd zuerst quantitativ die γ-Phase in Lösung geht, ehe wesentlich langsamer die α-Phase angegriffen wird.

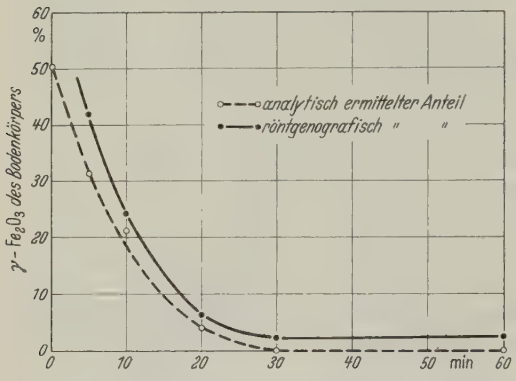

Abb. 4. Bodenkörper beim Lösevorgang der Mischung α-Oxyd 1 und γ-Oxyd 1

Eine 2%ige Flußsäure vermag ein α-γ-Oxydgemisch bei Zimmertemperatur mit einer Genauigkeit von etwa 1% durch Herauslösen des γ-Oxyds zu trennen.

Röntgenographische Mengenanalysen liefern nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind, wie u. a. Lihl[6] gezeigt hat. Die in unserem System bei ähnlicher Teilchengröße und gleichen Absorptionsverhältnissen für Röntgenstrahlen der beiden Phasen gegebenen Voraussetzungen dürften die beste Genauigkeit ermöglichen, die bei der röntgenographischen Mengenanalyse erzielt werden kann. Die geringste erkennbare Menge an α-Oxyd im γ-Oxyd liegt dann bei 1%. Die Genauigkeit der Methode läßt sich im Gebiet zwischen 1 und 50% zu ±2% abschätzen.

Zusammenfassung

Die α- und γ-Phase von Fe_2O_3 kann mittels Flußsäure mit einer Genauigkeit von etwa 1% durch Herauslösen des γ-Anteils getrennt werden. Die Flußsäure scheint die einzigste Säure zu sein, die eine Trennung mit dieser Schärfe ermöglicht. Das Verfahren eignet sich für großteilige wie für kleinteilige Oxyde, wobei die Lösegeschwindigkeit bei kleinen Teilchen selbstverständlich ansteigt.

Literatur

[1] Feigl, F., u. H. Hamburg: diese Z. **86**, 7 (1931). — Feigl, F., P. Krummholz u. H. Hamburg: diese Z. **90**, 199 (1932). — Simon, A., u. W. Haufe: Z. anorg. allg. Chem. **230**, 148, 160 (1936). — [2] Hahn, L., u. M. Hertrich: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1729 (1923); vgl. diese Z. **63**, 252 (1923). — [3] Kaufmann: Z. Elektrochem. **7**, 733 (1901). — [4] Kochendörfer, A.: Z. Kristallogr., Mineralog., Petrog. (A), **105**, 293 (1944). — [5] Kolthoff, I. M., u. H. Menzel: Die Maßanalyse, II. Teil, Springer, Berlin 1931. — [6] Lihl, F.: Die röntgenographische Mengenanalyse und die Erkennbarkeit von Gemischen kristalliner Stoffe im Röntgenfeinstrukturdiagramm, Verlag Technik, Berlin 1951.

Prof. Dr. R. Schrader, Anorg.-chem. Inst. der Bergakademie, Freiberg Sa., Leipziger Straße, Clemens-Winkler-Bau

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Iodine Monochloride as a Catalyst in the Reduction of Vanadium (V) by Arsenious Oxide

By

G. S. Deshmukh and M. G. Bapat

(Eingegangen am 14. September 1955)

Vanadium (V) is reduced very slowly by arsenic (III) in acid medium and advantage of this has been taken in the selective reduction of chromium (VI) by arsenious oxide in presence of vanadium (V)[7]. Bobtelsky and Glasner[1] studied the kinetics of the reduction of vanadium (V) by arsenious oxide and found it to be represented by: $2\,V^{5+} + As^{3+} \rightarrow 2\,V^{4+} + As^{5+}$. The catalytic action of iodine compounds on the oxidation of trivalent arsenic was adopted by Swift and Gregory[5] for the titration of arsenious oxide with permanganate and ceric sulphate using iodine monochloride. Preliminary experiments in these laboratories revealed that the otherwise slow reaction between vanadium (V) and arsenic (III) is appreciably hastened by a small amount of iodine monochloride and pentavalent vanadium is completely reduced by an excess of arsenious oxide within a short time. The detailed study of this interesting catalytic reaction was therefore undertaken and the results obtained thereof are described in the present communication.

Experimental

Vanadium(V) solutions of various strengths were prepared by dissolving accurately weighed amounts of vanadium pentoxide (E. Merck) in conc. Na_2CO_3 solution and diluting to the mark. Their vanadium content was checked by the iodate procedure[6]. Standard solutions of As_2O_3 and $KBrO_3$ were prepared by the recommended procedures. Approximately 0,005 M iodine monochloride solution was prepared from KI and KIO_3 as described by Lang[4]. An aliquot of vanadium (V) solution was taken in a stoppered flask, acidified with HCl, and a known excess of As_2O_3 solution was added followed by 10 ml. of iodine monochloride solution. The overall HCl concentration was adjusted at 3—4 N and the flask was kept in dark for an hour. 10—15 ml. of CCl_4 were next introduced and the excess arsenious oxide was titrated against the standard bromate. The disappearance of iodine colour from the organic layer marked the end point. Alternatively, the Dead Stop End Point procedure of Foulk and Bawden[3] was adopted. The unit was essentially the same as employed earlier[2]. A suitable potential (about 100 mv.) was applied across the platinum electrodes. The stirrer was started and the bromate was slowly run in. The current at first increased due to the liberation of iodine from the iodide and remained constant, till, towards the end point, it sharply decreased. This was due to the oxidation of iodine to the unipositive state. Finally the current again increased with excess of bromate (bromine). The volume of bromate corresponding

to the minimum current marked the equivalence point. In either case the indicator action was quite reversible and if the titration was over-run, a known volume of $As_2O_3$was added and the exact equivalence point arrived at. The blank titration of As_2O_3 against bromate was similarly performed. The difference of bromate titre values gives directly the vanadium (V) content in terms of the relation: one ml. of 0.1 N bromate $\cong$ 0.005095 g. vanadium. This is hased on the following considerations:

$$2\ VO_3^- + As^{3+} + 6\ H^+ \rightarrow 2\ VO^{++} + As^{5+} + 3\ H_2O \quad (1)$$

$$3\ As^{3+} + BrO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ As^{5+} + Br^- + 3\ H_2O \quad (2)$$

Thus $6\ VO_3^- \cong 3\ As^{3+} = BrO_3^-$.

Or 1 g. atom of vanadium $\cong {}^1/_6$ g. mol. of bromate,

$\cong$ 1 g. eq. of bromate.

A set of typical results is given in Table 1.

Table 1. *Overall HCl Concentration 3—4 N. Normality of* As_2O_3 0.1 *N, normality of* $KBrO_3$ *0.05 N*

Expt. No.	Vanadium (V) soln. taken ml.	As_2O_3-solution added ml.	Solut. of bromate for excess As_2O_3 ml.	Vanadium g. found (a)	Vanadium g. taken (b)	Difference g. a ~ b
1	10	10	11.20	0.02242	0.02241	+0.00001
2	10	10	8.50	0.02930	0.02913	+0.00017
3	10	10	6.70	0.03393	0.03361	+0.00032
4	20	20	22.50	0.04457	0.04482	—0.00025
5	25	25	28.10	0.05580	0.05602	—0.00022
6	20	20	13.50	0.06750	0.06722	+0.00028
7	25	20	11.30	0.07311	0.07282	+0.00029
8	25	20	6.90	0.08431	0.08400	+0.00031

The catalytic action of iodine monochloride may be represented by the following reactions:

$$As^{3+} + 2\ I^+ \rightarrow As^{5+} + I_2 \quad (3)$$

$$As^{3+} + I_2 \rightleftarrows As^{5+} + 2\ I^- \quad (4)$$

$$2\ V^{5+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ V^{4+} + I_2 \quad (5)$$

The equilibrium (4) is always shifted towards the right due to the reduction of vanadium (V) by iodide. The steps (4) and (5) recur till all vanadium (V) is reduced. At the end, the equilibrium is reestablished. The iodide and the iodine are oxidised back to unipositive iodine by bromate, during back titration.

$$3\ I^- + BrO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I^+ + Br^- + 3\ H_2O \quad (6)$$

$$3\ I_2 + BrO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 6\ I^+ + Br^- + 3\ H_2O \quad (7)$$

The agreement between the observed and the calculated vanadium (V) contents, indicate that the procedure may be employed for the determination of vanadium (V). The experiments show that trivalent arsenic is preferentially oxidised by bromate in presence of vanadium (IV). This incidently supports a similar conclusion arrived at, during

studies in the bromometric determination of vanadium (V) by hydrazine[2]. The present procedure has an advantage that it makes use of As_2O_3, and $KBrO_3$ which are direct primary standards.

Summary

The catalytic action of iodine monochloride on the reduction of vanadium (V) by arsenic (III) has been studied. To a vanadium (V) solution, acidified with hydrochloric acid, a known excess of standard arsenious oxide solutions is added followed by a small volume of dilute iodine monochloride solution. After the reduction of vanadium (V) is complete, the excess arsenious oxide is filtrated against standard bromate using CCl_4. Alternatively the Dead Stop End Point procedure is employed. Arsenious oxide is preferentially oxidised by bromate in presence of vanadium (IV). A method has been suggested for the determination of vanadium (V) As_2O_3 using and $KBrO_3$ as direct primary standards.

Grateful thanks of the authors are due to Prof. S. S. JOSHI for kind interest in the work.

References

[1] BOBTELSKY, E., and A. GLASNER: J. Amer. chem. Soc. **64**, 1462 (1942). — [2] DESHMUKH, G. S., and M. G. BAPAT: Anal. chim. Acta. (Communicated). — [3] FOULK, C. W., and A. T. BAWDEN: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **86**, 260 (1931). — [4] LANG, R., cf. R. E. OESPER: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 30. Chapman and Hall, London 1938. — [5] SWIFT, E. H., and C. H. GREGORY: J. Amer. chem. Soc. **52**, 901 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **88**, 284 (1932). — [6] SWIFT, E. H., and R. W. HOEPPEL: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1366 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 461 (1932). — [7] ZINTL, E., and P. ZAIMIS: Z. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 55 (1929).

Dr. M. G. BAPAT, Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras 5 (India)

Department of Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Direct Complexometric Titration of Thorium with Versene using SPADNS

By

GURUPADA BANERJEE

(Eingegangen am 4. Oktober 1955)

Introduction

Gravimetric methods for the determination of thorium have been long known and widely studied. Of these, methods involving the use of organic precipitants such as 2 : 4-D[5], aryl fatty acids[6] and diphenic acid[1]

are probably the most successful as they possess excellent selectivity for thorium.

The volumetric methods previously available for thorium are indirect, based on the precipitation of thorium with oxalate[11], molybdate[14], oxinate[13] etc. followed by titration of the organic residues or anions. Several other indirect volumetric methods[7, 8] for this element have been recently described by the author. As those indirect methods are time-consuming, rapid volumetric determinations of thorium are desirable.

The direct titration of thorium with ethylenediamine tetraacetic acid using alizarin red S indicator has been recently reported by FRITZ and FORD[9]. In continuation of my search for new and effective reagents for thorium, SPADNS has been found to yield good results for the spectrophotometric determination of microgram amounts of the element[2]. A visual titration of thorium with fluoride based on the disappearance of the blue-violet thorium-SPADNS lake has also been described[3]. As complexometric titration (titration with a chelating agent) has become popular in recent years, in the present paper, the use of SPADNS has been made as indicator which permits the rapid and accurate titration of thorium with versene (disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid). The method is based on the fact that thorium forms a blue-violet complex with SPADNS which is less stable than the very strong and colourless thorium-versene complex (log $K = 23.2$[15]). When a solution of thorium nitrate is titrated with versene in presence of SPADNS as indicator, after a bulk of thorium has reacted with versene, the highly coloured thorium-SPADNS complex is destroyed, making the end point of titration. The method proposed for the complexometric titration of thorium is very rapid and the colour change at the end point is sharp, from blue-violet to scarlet-red. As little as 5 mg. of thorium can be easily titrated by this method. Furthermore, the thorium complex with versene being very stable, moderate quantities of numerous other ions do not interfere, and in certain cases, separations prior to titration need not be performed. Thorium can be titrated in presence of large amounts of iron by adding ascorbic acid before titration.

Experimental

Reagents and Equipments

Pure SPADNS was prepared as outlined by BANERJEE[3] and its 0.02% solution was made with distilled water.

Standard thorium solutions were prepared by dissolving Merck's pure 552 mg. thorium nitrate tetrahydrate in one litre of distilled water and the thorium content was further estimated by the titrimetric method developed by BANERJEE[3].

Versene, 0.025 M aqueous solution was prepared from 9.3 g. of Merck's pure disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid and dissolving it in one litre.

The solution was standardised against standard calcium carbonate[12] solution using murexide as indicator.

Standard calcium solution was prepared by dissolving 2.4970 g. of B.D.H. reagent grade calcium carbonate, previously dried at 110° C, in dilute hydrochloric acid and diluting it to one litre with distilled water. This solution contained 1.00 mg of calcium per ml. Eastman Kodak, P 6361 murexide was used as indicator for calcium titration. Buffer (p_H — 3.09) was prepared from 100 ml (M) sodium acetate solution and 97 ml (M) hydrochloric acid and making the total volume 500 ml with distilled water.

Solutions of all other metals used for interference study, were prepared by dissolving the A. R. quality nitrates, chlorides or sulphates in water, as the case may be, and the metals were estimated by standard methods.

Determination of Thorium

Effect of p_H: In order to find out the range of acid concentration suitable for effective titration, determinations were carried out varying the p_H of the titrating solutions. With SPADNS, satisfactory end points giving quantitative results for thorium, have been obtained in the p_H range 2.5 to 3.5. Results for thorium are not stoichiometric below p_H 2.2 and above p_H 3.5 which will be clear from table 1.

Table 1. *Titration of Thorium at Different* p_H *Values of the Solution.* Thorium taken = 11.6 mg. Total Volume of the Solution = 50 ml.

p_H	2.0	2.2	2.5	2.8	3.09	3.5	4.0	5.2
0.025 M Versene, ml.	0.98	1.02	1.99	1.98	1.99	2.0	1.80	2.20

So, the p_H of the subsequent titrating solutions has been kept within the desired range by adding acetate-hydrochloric acid buffer in each case.

Effect of temparature: Effect of temperature on the titrating solutions has been studied and in some experiments, the thorium solutions were heated for carrying titrations at different temperatures. It has been observed that heating the thorium solution upto 50° C, there is no alteration of the end point of titration, but above that the thorium-SPADNS lake decomposes and satisfactory end point is not detected.

Concentration of the indicator: 1 ml. of 0.02% SPADNS solution has been found to yield excellent results and accordingly this amount of indicator has been added through the experimental work.

Stoichiometry: In order to ascertain whether the complexometric method for thorium can be made stoichiometric, tests were performed by titrating different aliquots of standard thorium nitrate solution. Results given in table 2 (p. 352) indicate that within ordinary titration error the method is stoichiometric and a 1 : 1 thorium - versene complex is formed.

Table 2. *Titration of Pure Thorium Solutions*

Thorium taken mg.	Theoretical 0.025 M versene, ml.	Actual 0.025 M versene ml.	Diff. ml.
5.80	0.99	0.98	— 0.01
5,80	0.99	0.99	± 0.00
5.80	0.99	0.99	± 0.00
11.60	1.99	2.00	+ 0.01
11.60	1.99	1.99	± 0.00
11.60	1.99	1.98	— 0.01
23.2	3.99	3.99	± 0.00
23.2	3.99	3.98	— 0.01
23.2	3.99	3.98	— 0.01
34.8	5.99	5.98	— 0.01
34.8	5.99	5.99	± 0.00
34,8	5.99	6.01	+ 0.02

Procedure

A solution containing 5 to 34.8 mg. of thorium was taken in an Erlenmeyer-flask. The p_H was adjusted to 3.09 by adding the prepared buffer, 1 ml. of 0.02% indicator and distilled water were added to make the total volume 50 ml. Then the solution was titrated, with swirling, running a standard solution of versene (0.025 M) from a microburette to disappearance of the blue-violet colour. The end point was from blue-violet to scarlet-red. The end point is so sharp that the titration can be done with the natural light and no blank is required comparison. Thorium was calculated as

$$\text{Mg. of thorium} = 232.1\ V.M$$

where, V = volume of the versenate solution and M = molarity of the same solution.

Titration of Thorium in Presence of Iron

As iron (ic) forms a very strong complex with versene ($\log K = 25$[10]) and iron (ous) forms a comparatively week versene complex ($\log K = 14.2$[10]), it is expected that interference from iron (ic) can be avoided by a preliminary reduction prior to titration. In that case, precaution must be taken to avoid aerial oxidation of Fe (ous) to Fe (ic) during the experiment. Moreover it has been observed that when the ratio of Th : Fe (ous) exceeds 1 : 10, Fe (ous) interferes in the titration. During the present investigation, thorium has been directly titrated in presence of iron (ous & ic) by adding ascorbic acid before titration. Therefore, the addition of ascorbic acid permits the quantitative determination of thorium in presence of iron (ous & ic). Some results of titration of mixtures containing thorium and iron are given in table 3.

Table 3. *Titration of Thorium in Presence of Iron.* Initial Volume = 50 ml.

Expt. no.	Metals taken mg.	Ascorbic acid added, g.	Thorium found mg.	Diff. mg.
1.	Th 11.6 Fe^{II} 55.0		11.50	— 0.10
2.	Th 11.6 Fe^{II} 110.0		11.35	— 0.25
3.	Th 11.6 Fe^{II} 165.0	1.0	11.58	— 0.02
4.	Th 11.6 Fe^{III} 10.0	0.5	11.60	± 0.00
5.	Th 11.6 Fe^{III} 25.0	1.0	11.59	— 0.01
6.	Th 11.6 Fe^{III} 75.0	1.0	11.58	— 0.02

Study of Interferences

Interfering and noninterfering ions are listed in table 4. No interference has been detected with chloride, nitrate, acetate etc. As might be expected, such anions as fluoride, sulphate, molybdate, phosphate, tartrate, citrate, alginate and tungstate interfere seriously. Most of the cations, when present in 10 times to the thorium concentration do not interfere in the titration which will be revealed from table 4. As zirconium

Table 4. *Effect of other Ions on Titration of 11.60 mg. of Thorium*

Ion added*	Substance	Theoretical versene ml.	Actual versene ml.	Ion added*	Substance	Theoretical versene ml.	Actual versene ml.
Li^+	LiCl	1.99	1.98	Al^{+++}	$Al_2(SO_4)_3$	1.99	1.98
Na^+	$NaNO_3$	1.99	1.99	La^{+++}	$La(NO_3)_3$	1.99	2.01
K^+	KNO_3	1.99	1.98	Ce^{+++}	$Ce(NO_3)_3$	1.99	2.02
NH_4^+	NH_4NO_3	1.99	1.99	Mo^{+++}	$MoCl_3$	1.99	Interferes
Ag^+	$AgNO_3$	1.99	Interferes	Cr^{+++}	$CrCl_3$	1.99	2.2
Hg^{++}	$Hg(NO_3)_2$	1.99	2.00	Sb^{+++}	$SbCl_3$	1.99	Interferes
Pb^{++}	$Pb(NO_3)_2$	1.99	Interferes	Bi^{+++}	$BiONO_3$	1.99	Interferes
Cu^{++}	$CuSO_4$	1.99	Interferes	Ce^{++++}	$Ce(NO_3)_4$	1.99	Interferes
Cd^{++}	$CdCl_2$	1.99	1.98	Ti^{++++}	$TiCl_4$	1.99	Interferes
Sn^{++}	$SnCl_2$	1.99	Interferes	Sn^{++++}	$SnCl_4$	1.99	Interferes
Ca^{++}	$CaCl_2$	1.99	1.98	F^-	NaF	1.99	Interferes
Sr^{++}	$Sr(NO_3)_2$	1.99	1.98	Ac	Na-acetate	1.99	1.97
Ba^{++}	$BaCl_2$	1.99	1.99	VO_3^-	$NaVO_3$	1.99	1.95
Mg^{++}	$MgCl_2$	1.99	1.98	MoO_4^{--}	Na_2MoO_4	1.99	Interferes
Ni^{++}	$NiSO_4$	1.99	Interferes	WO_4^{--}	Na_2WO_4	1.99	Interferes
Co^{++}	$CoSO_4$	1.99	1.98	Citrate	Na-citrate	1.99	Interferes
UO_2^{++}	$UO_2(NO_3)_2$	1.99	Interferes	Oxalate	Na-oxalate	1.99	Interferes
V^{++}	VCl_2	1.99	Interferes	Tartarate	Na-tartarate	1.99	Interferes

* approximately 10 times to the concentration of thorium.

forms a strong lake with SPADNS, and its interference is quantitative, the work on the complexometric titration of zirconium has already been taken separately[4].

Discussion

Thoug the complexometric titration with EDTA or Versene has become much popular now a days, the lack of good indicators could not extend the usefulness of the reagent for the direct titration of thorium. Now, however, new indicator SPADNS has been found which permits the rapid and accurate titration of microgram amounts of thorium with versene. The blue-violet colour due to the thorium-SPADNS lake turns into scarlet-red at the end point which can be easily detected visually.

Summary

The existing volumetric methods for the determination of thorium are indirect and unsatisfactory. A direct titrimetric method for the estimation of thorium has been developed which involves the adjustment of p_H, addition of 1 ml. of 0.02% SPADNS indicator, dilution to volume and titration with versene. It is based on the fact that thorium forms a coloured complex with SPADNS and after the bulk of thorium has reacted with versene, the highly coloured thorium-indicator complex is destroyed, marking the end point. Quantity of thorium as small as 5 mg. can be titrated accurately when present in a volume of 50 ml. Determination of thorium can also be made in presence of large amount of iron by adding ascorbic acid prior to the titration. Interferences of various ions have also been studied. The method proposed for thorium is selective and should be of considerable use in many cases.

The author's thanks are due to Dr. A. K. Ghosal, Principal Darjeeling Government College, for providing all laboratory facilities and Dr. A. K. Mukherjee, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta for his kind help in the work.

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. (in press). — [2] Banerjee, G.: Sci. and Cult. **20**, 611 (1955). — [3] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955). — [4] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **147**, 105 (1955). — [5] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian. chem. Soc. **31**, 397 (1954). — [6] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta. **12**, 38 (1955). — [7] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 779 (1954). — [8] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. Chim. Acta. **13**, 23 (1955). — [9] Fritz, J. J., and J. J. Ford: Analyt. Chemistry **25**, 1640 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 215 (1954). — [10] Fritz, J. S., and M. O. Fulda: Analyt. Chemistry **26**, 1206 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 120 (1955). — [11] Giles, W. B.: Chem. News **92**, 30 (1905). — [12] Goetz, C. A., T. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 442 (1951). — [13] Hecht, F., and W. Reich-Rohrwig: Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **88**, 136 (1932). — [14] Metzer, F. J., and F. W. Zones: Ind. Engng. Chem. **4**, 493 (1912). — [15] Schwarzenbach, G.: Private Communication (1953).

M. Sc. Gurupada Banerjee, Lecturer in Inorganic Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Die Bestimmung von Quecksilber in Bier hat eine gewisse Bedeutung, weil organische Quecksilberverbindungen dem Bier mitunter zur Stabilisierung zugesetzt werden. A. M. Piette[1] beschreibt eine geeignete Apparatur zur Zerstörung der organischen Substanz; als Aufschlußflüssigkeit wird 65%ige Salpetersäure und konz. Schwefelsäure empfohlen. Die Entfernung von Nitrosylschwefelsäure wird mit Hydroxylaminschwefelsäure vorgenommen. Zur weiteren Bestimmung werden 2 Methoden angegeben. Bei der ersten Methode stellt man mit Hilfe einer Dithizon-Chloroformlösung (7 mg Dithizon/l) auf Grund der Farbänderung den Quecksilbergehalt fest. Störende Metalle wie Kupfer werden nach M. B. Jacobs[2] entfernt. Die Genauigkeit der Methode ist nicht sehr groß, als Erfassungsgrenze werden 60 μg/l angegeben. Genauere Werte ergibt die 2. Methode, bei der die Farbe des Dithizon-Chloroformextraktes bei 610 mμ im Photometer nach dem Verfahren von H. Irving, G. Andrews und E. Ridson[3] gemessen wird. Die Empfindlichkeit wird hierbei mit 25 μg/l angegeben. Einzelheiten der Verfahren mögen der Originalarbeit entnommen werden. Doris Heiligmann

Für die Bestimmung geringer Mengen Kaliumbromat in Mehl haben D. K. Cunningham und J. A. Anderson[4] das Verfahren von A. W. Armstrong[5], zur Endpunktsanzeige der Titration jedoch die Amperometrie nach G. Knowles und G. F. Lowden[6] verwandt. — *Arbeitsvorschrift.* 40 g Mehl werden in 200 ml Wasser 5 min angequollen, dann mit 25 ml Zinksulfatlösung (103,4 g/l) und 25 ml Natronlauge (26,0 g/l) versetzt, weitere 5 min sich selbst überlassen. Mit einer Tourenzahl von 1500 U/min wird dann 10 min zentrifugiert. Von der klaren Lösung werden 25 ml entnommen, mit 5 ml 10^{-3} n Natriumthiosulfatlösung, 5 ml 10%iger Schwefelsäure und 3 ml 30%iger Kaliumjodidlösung versetzt und sofort mit 10^{-3} n Jodatlösung an einer unbewegten Platinblechelektrode von 2 cm² Oberfläche gegen die gesätt. Kalomelelektrode amperometriert (L-förmige Titrationskurve). An synthetischen Gemischen werden bei Gehalten zwischen 2,5 und 40 mg je 1000 g im Durchschnitt 97,7 $\pm$ 0,96% wieder gefunden. K. Cruse

Die Identifizierung und den Nachweis der einzelnen Zucker in Weizenmehl haben R. Montgomery und F. Smith[7] in folgender Weise vorgenommen. Das Weizenmehl wurde zur Inaktivierung der Enzyme mit etwa der doppelten Menge an 90%igem Alkohol 1½ Std bei 80° C gehalten. Nach Zentrifugieren wurden durch

---

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 101—108 (1955). Lab. Intercommunal de Chim. et de Bactér., Brüssel.

[2] Chemical Analysis of Foods and Foodproducts 2. Ed. p. 221 (1951).

[3] J. chem. Soc. (London) **1949**, 541.

[4] Cereal Chem. **31**, 517—521 (1954).

[5] Analyst (London) **77**, 460 (1952); vgl. diese Z. **139**, 294 (1953).

[6] Analyst (London) **78**, 159 (1953); vgl. diese Z. **144**, 34 (1955).

[7] Cereal Chem. **31**, 490—494 (1954). Univ. St. Paul, Minnesota (USA).

Auskochen des Rückstandes mit 75%igem Alkohol noch weitere Extrakte gewonnen. Durch Abkühlen auf 5° C wurde ein Teil der Proteine abgeschieden. Nach Überführen in wäßrige Lösung fielen beim Stehenlassen bei 5° C noch weitere Eiweißmengen aus. Die unter vermindertem Druck gewonnenen Konzentrate wurden durch Adsorption an Tierkohle und Elution mit Wasser, 5%igem, 15%igem Alkohol, 40%iger Essigsäure, 30%igem kochendem Alkohol und 10%igem wäßrigem Phenol fraktioniert. Diese Fraktionen wurden zur Trockne gedampft und die Rückstände mit 2 –5 ml Wasser ausgezogen, dann mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, zentrifugiert und das klare Zentrifugat eingedampft. Diese Rückstände wurden unter Verwendung von Butanol -Äthanol—Wasser (4:1:5) auf Whatman-Papier Nr. 3 streifenförmig chromatographiert, wobei 100—250 mg aufgetragen wurden. Anschließend wurden zur Festlegung der einzelnen Banden 4 schmale Streifen herausgeschnitten und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in der üblichen Weise besprüht. Die einzelnen Banden wurden dann herausgeschnitten und mit 50%igem Äthanol eluiert. Die einander entsprechenden Banden aus 10 solcher Chromatogramme wurden vereinigt und die dabei gewonnenen einzelnen Zucker durch nochmalige Chromatographie gereinigt. Die Identifizierung erfolgte dann nach den üblichen Methoden (Überführung in die entsprechenden Osazone).

L. Acker

Zur Schnellbestimmung von Wasser in Teig und in Gebäck beschreiben H. W. Lincoln, B. M. Dirks und C. G. Harrel[1] eine Methode, bei der die Probe zwischen 2 Rundfiltern gepreßt und dann zwischen 2 Infrarotlampen getrocknet wird. — *Arbeitsweise.* 10 g der gut zerkleinerten Probe Gebäck (oder 5 g Teig) werden zwischen 2 gewogenen Rundfiltern (Whatman Nr. 4, 18,5 cm) mit Hilfe einer Presse mit einem Druck von etwa 0,9 atü gepreßt. Man erhält auf diese Weise eine Scheibe, die bei Teig 12 cm Durchmesser und 0,2 mm Dicke, bei Gebäck 11 cm Durchmesser und 0,6 mm Dicke besitzt. Verff. beschreiben die zur Bestimmung notwendige Apparatur. Zur Trocknung werden die Glühbirnen im Abstand von 4,5 cm von der Probe angebracht und dann wird unter Anwendung von zunächst 950 W und dann von 650 W getrocknet. Die Trockendauer bei Teig beträgt 1 min, bei Gebäck 8 min. Die Probe befindet sich dabei auf einer Waage mit Projektionsablesung. Vergleichsversuche mit den sonst üblichen Wasserbestimmungsverfahren ergaben eine gute Übereinstimmung. Als Fehlergrenze wird 0,45% bei Teig und 0,09% bei Gebäck angegeben.

Doris Heiligmann

Milch. *Beim Wässerungsnachweis in gekochter Milch,* mit dem sich M. Staub und R. Krähenbühl[2] beschäftigt haben, ist der Verlust an Wasser beim Kochen zu berücksichtigen. Er ist von der Größe der Oberfläche und der Menge der Milch abhängig. Bei normalen, der Milchmenge angepaßten Gefäßen liegt dieser Verlust bei etwa 5%. Zeigt nun eine Milchprobe, die nach dem Ausfall des Erhitzungsnachweises als gekocht zu beurteilen ist, einen normalen Gefrierpunkt, so kann also trotzdem eine etwa 5%ige Wässerung stattgefunden haben. Das Kochen von Milch am Rückfluß verändert die Kennzahlen von Milch innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden nicht.

Die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Milch ist nach dem Verfahren von A. J. van der Have[3] mit Komplexon III unmittelbar im Trichloressigsäure-

[1] Cereal Chem. **31**, 506—513 (1954). Pillsbury Mills, Inc., Minneapolis, Minn.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **45**, 477—483 (1954). Kantonales Lab., Zürich (Schweiz).

[3] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **8**, 157—162 (1955). Landwirtsch. Univ. Wageningen (Holland).

serum der Milch möglich. — *Arbeitsvorschrift.* 20 g Milch werden in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen, mit 15%iger Trichloressigsäurelösung aufgefüllt und filtriert. Man pipettiert 5 ml des klaren Filtrats in ein 30 ml fassendes, konisch zugespitztes Zentrifugenglas, stellt mit 15%iger Natronlauge gegen Methylrot auf Gelb und dann mit n Salzsäure auf schwaches Rot ein. Hierauf gibt man 0,5 ml einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung hinzu, läßt wenigstens 6 Std stehen, füllt auf etwa 25 ml mit Wasser auf und zentrifugiert 10 min bei 2500—3000 U/sec. Man gießt die überstehende Flüssigkeit sorgfältig in einen Kolben ab, versetzt mit 0,5 ml einer Pufferlösung (350 ml 25%iges Ammoniak + 54 g Ammoniumchlorid im Liter) und 2 Tropfen Indicatorlösung (0,5 g Eriochromschwarz T + 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid, mit 95%igem Alkohol gelöst auf 100 ml) und titriert mit 0,004 m Komplexon III-lösung bis zum Umschlag nach klar Blau. Der Niederschlag im Zentrifugenglas wird mit 1 ml 1 n Salzsäure gelöst, mit 10 ml Wasser versetzt und in einen 100 ml-Kolben übergeführt. Man fügt zu der einschließlich Waschwasser auf etwa 50 ml gebrachten Lösung 30 mg Mg-Komplexonat, stellt mit 4 ml 3 n Ammoniak auf p_H 10 ein und titriert nach Zugabe von 4 Tropfen der Indicatorlösung mit 0,01 m Komplexon III-lösung auf klar Blau. Bei der Berechnung muß das Volumen des bei der Herstellung des Serums auftretenden Niederschlags berücksichtigt werden, wobei 1 g Protein mit einem Volumen von 1,46 ml und 1 g Fett mit 1,08 ml in Rechnung gestellt wird. Bei Milchen durchschnittlicher Zusammensetzung genügt es, den unkorrigierten Wert mit dem Faktor 0,965 zu multiplizieren. 1 ml 0,004 m Komplexon III-lösung entspricht 0,0972 mg Mg und 1 ml 0,01 m Komplexon III-lösung 0,4 mg Ca. L. Acker

Zur Bestimmung des in ionisierter Form vorhandenen Calciums und Magnesiums in Milch geben G. Christianson, R. Jenness und S. T. Coulter[1] die Milchprobe (350—500 ml) über eine Kationenaustauschersäule Amberlite IR-100 und vergleichen die aufgenommene Ca- und Mg-Menge (die nach Elution mit Salzsäure komplexometrisch nach R. Jennes[2] bestimmt wird) mit der, die der Ionenaustauscher aus einem Standardlösungsgemisch der Chloride von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium aufnimmt. Die Werte werden sehr durch den p_H-Wert, durch Citratzusatz und durch Hitzebehandlung der Milch beeinflußt. Die Reproduzierbarkeit ist aber sehr befriedigend. Mit dem Verfahren nach W. Th. G. M. Smeets und L. Seekles[3] besteht eine gute Übereinstimmung; verglichen mit anderen Methoden ergeben sich etwas erhöhte Werte. Einzelheiten des Verfahrens mögen der Originalarbeit entnommen werden. Doris Heiligmann

Den Nachweis von Wasserstoffperoxyd in dichromathaltiger Milch führt A. Rouquette[4] in folgender Weise. Zu 2 ml der dichromathaltigen Milch fügt man in einem Reagensglas 2 ml Äther und 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd färbt sich beim Schütteln der Äther durch Perchromsäure blau. Damit können noch 0,15 ml Perhydrol in 2 ml Milch (2 ml 12%iges Wasserstoffperoxyd im Liter Milch) nachgewiesen werden. Allerdings ist der Nachweis 2 Std nach erfolgter Dichromatzugabe nicht mehr möglich, da sich das Wasserstoffperoxyd mit dem Dichromat unter dem Einfluß der schwachen Säure der Milch umsetzt. Schon unmittelbar nach der Zugabe von Dichromat zu Milch soll sich Wasserstoffperoxyd durch eine blaue Färbung andeuten.

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1923—1927 (1954). Univ. St. Paul, Minn. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 966 (1953); vgl. diese Z. **143**, 204 (1954).

[3] Nature (London) **169**, 802 (1952); vgl. diese Z. **139**, 295 (1953).

[4] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 4—8 (1955). Inspection Technique des Subsistances, Paris.

Über den Nitratnachweis in Milch berichtet H. Hänni[1]. Während die Diphenylamin-Schwefelsäureprobe bei normalen Milchproben negativ verläuft, erlaubt die vom Verf. früher[2] angegebene Xylenolmethode auch noch den Nitratgehalt zu bestimmen, der von der Reinigung der Aufbewahrungsgefäße mit Leitungswasser herrührt. Er beläuft sich auf höchstens $1 \cdot 10^{-4}$ %. Bei Mengen über 10^{-4} %, die auf eine Wässerung hinweisen, spricht auch schon die Diphenylamin-Schwefelsäureprobe an. Verschmutzungen der Milch z. B. durch Kuhkot erhöhen den Nitratgehalt nicht, ebensowenig wird er durch Erkrankungen des Euters beeinflußt.

L. Acker

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung der wasserunlöslichen Säuren in Butter beschreibt L. G. Ensminger[3]. Das Verfahren ist einfach, schnell auszuführen und gibt gut reproduzierbare Werte, die mit den nach der offiziellen Methode[4] erhaltenen Zahlen befriedigend übereinstimmen. — *Ausführung.* Man versetzt 20 g geschmolzener Butter in einem Schütteltrichter mit etwa 200 ml Wasser von 55 bis 60° C und schüttelt 10 sec lang kräftig. Nach Trennung der Schichten läßt man die wäßrige Phase ab und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ml heißem Wasser, das jeweils wieder abgelassen wird. Das Fett wird hierauf in 25 ml Äther gelöst; das noch vorhandene Wasser wird von der Lösung getrennt und die ätherische Lösung in einen 150 ml-Erlenmeyer-Kolben abgelassen. Man spült mit 5 ml Äther nach und titriert mit 0,05 n alkoholischer Natronlauge zum Phenolphthalein-Endpunkt. — Berechnung: Milligramm wasserunlösl. Säure/100 g Butterfett — $V \cdot 13{,}5 \cdot 100/E \cdot 0{,}8$ (V = Volumen 0,05 n Lauge, E = Einwaage in Gramm).

A. Kurtenacker

Über die Bestimmung von Diacetyl in Butter berichtet M. Brogioni[5]. Verf. diskutiert verschiedene Verfahren und schlägt dann eine Modifikation der Methode von J. Pien, J. Baisse und R. Martin[6] vor. — *Arbeitsweise.* 50 g Butter werden im Ölbad bei einer Temperatur von genau 105—110° C einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Vorlage dienen 5 ml dest. Wasser. Nachdem 15 ml überdestilliert sind, fügt man zum Destillat 0,75 ml einer 2,5%igen Tetramindiphenylchlorhydratlösung[7] und 0,75 ml konz. Salzsäure zu. Man mißt die Extinktion im Zeiss-Photometer unter Verwendung eines Filters L3 gegen eine Diacetylstandardlösung oder gegen eine in bestimmtem Verhältnis verdünnte 1%ige Kaliumdichromatlösung. Als Erfassungsgrenze wird bei Verwendung einer Standardlösung 0,05 mg in 100 ml Lösung angegeben.

Doris Heiligmann

Über die Bestimmung der Phosphatase in Sauermilchkäse berichten J. Schormüller und E. Lahmann[8]. Verff. überprüfen auf Grund einer Reihe von Versuchen verschiedene Substrate auf ihre Brauchbarkeit. Als geeignet erwies sich dabei Dinatriumphenylphosphat und β-Glycerophosphat. — *Arbeitsweise.* Bei Dinatrium-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **45**, 502—508 (1954). Milchwirtsch. Versuchsanst., Liebefeld-Bern (Schweiz).

[2] Hänni, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **42**, 114 (1951); vgl. diese Z. **136**, 70 (1952).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 183—184 (1955). Dept. of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

[4] Official Methods of Analysis, 7. Aufl., S. 260. Methode 15. 118.

[5] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 56—62 (1955). Lab. Provinc. d'Igiene, Profilassi, Perugia (Italien).

[6] Le Lait **17**, 673 (1937).

[7] Das Präparat ist jetzt bei der Fa. Prolabo, 12, rue Pelée, Paris, erhältlich.

[8] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 114—135 (1955). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.

phenylphosphat als Substrat wird zur Bestimmung der gebildeten Phenolmengen die colorimetrische Bestimmung nach H. SCHARER[1] empfohlen. 0,5 ml einer Käsesuspension (20 g Käse werden mit Wasser verrieben und auf 100 ml aufgefüllt und 3 Tropfen Toluol sowie 3 Tropfen Octylalkohol zugegeben) werden auf 37° C erwärmt und mit 6,5 ml einer gleich temperierten Pufferlösung vermischt (2 g Dinatriumphenylphosphat werden mit einem Borat-Natronlaugepuffer nach SÖRENSEN oder einem Veronal-Natriumacetat-Salzsäurepuffer nach MICHAELIS zu 1 Liter gelöst). Nach längerem Erwärmen (1—3 Std) im Wasserbad bei 37° C gibt man 1,5 ml 20%ige Trichloressigsäure zu und filtriert, nachdem umgeschüttelt wurde, nach $^1/_4$ Std ab. Zu 1 ml des klaren Filtrats gibt man 1 ml einer frisch bereiteten Reagenslösung, die durch Auflösen von 10 mg 2,6-Dibromchinonchlorimid in 10 ml 95%igem Alkohol hergestellt wurde, und ferner 9,7 ml der Borat-Natronlaugepufferlösung und 0,3 ml 2,5%ige Natronlauge zu bis zum p_H-Wert 9—9,5. Nach 15 min wird die Extinktion im Stufenphotometer (Filter S 61, 10 mm-Küvette) gegen eine Blindprobe gemessen. Als Erfassungsgrenze wird 10—50 μg Phenol in 1,5 ml Lösung, als günstigster Meßbereich 20—30 μg, als Fehlergrenze 1 μg angegeben. β-Glycerophosphat dient als Substrat bei den Untersuchungen, in denen die Bestimmung des enzymatisch abgespaltenen Phosphats erforderlich ist. — *Arbeitsweise.* Zur Aufstellung einer Eichkurve werden 3 ml Phosphatlösung [4,3928 g KH_2PO_4 (p. a., bei 110° C getrocknet) mit Wasser zu 1 Liter gelöst. 1 ml entspricht 1 mg P; zum Gebrauch verdünnt man soweit, daß 1 ml 50 μg P enthält] in Schliffreagensgläsern nacheinander mit 5 ml Isobutanol-Benzollösung (1:1), 1 ml Silicowolframatreagens (2,45 g wasserfreies Natriumsilicat, 79,4 g Natriumwolframat und 15 ml konz. Schwefelsäure werden in 500 ml Wasser 5 Std am Rückflußkühler erhitzt mit Wasser auf 1 Liter ergänzt und filtriert) und 1 ml Ammoniummolybdatreagens (50 g Ammoniummolybdat werden in 400 ml 10 n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt) versetzt, geschüttelt und 2 ml der Isobutanol-Benzolschicht in einem Meßgläschen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Äthanol (20 ml konz. Schwefelsäure werden in 980 ml absol. Äthanol gelöst) auf 8 ml ergänzt. Nach Zugabe von 1 ml verd. Sn^{II}-Lösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in 25 ml konz. Salzsäure gelöst; bei Bedarf wird diese Grundlösung jeweils mit n Schwefelsäure im Verh. 1:100 verdünnt) füllt man mit der Mischung auf 10 ml auf und mißt nach 10 min die Farbintensität im Stufenphotometer (Filter S 66, 10 mm-Küvette) gegen einen Blindwert. Zur Untersuchung von Käse kamen 0,1 ml einer Käsesuspension zur Anwendung, die 1 g Käse in 6 ml Gesamtvolumen enthält und 2,9 ml einer 1%igen Lösung von Dinatrium-β-Glycerophosphat in Glykokoll-Natronlaugepuffer nach SÖRENSEN vom p_H-Wert 9,6. Die Bebrütungsdauer wird über 2—5 Std hin empfohlen. Als Erfassungsgrenze dieser Methode wird 5—50 μg P, als Fehlergrenze $\pm$ 5% angegeben. Versuche mit Dinatrium-p-Nitrophenylphosphat und Tetranatriumphenolphthaleindiphosphat führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, die beiden Substrate können daher nicht empfohlen werden. DORIS HEILIGMANN

Zur Bestimmung von Fett in weichem Käse modifizieren A. PINSKY und A. GRÜNPETER[2] die Methode nach H. VAN GULIK[3], indem sie zur vollständigen Lösung der Proteinbestandteile Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,70 anwenden an Stelle der von VAN GULIK empfohlenen Säure mit der Dichte D = 1,50. Vergleichende Versuche mit dem gravimetrischen Verfahren nach SCHMID-BONDZYNSKI-RATZLAFF ergaben eine gute Übereinstimmung. DORIS HEILIGMANN

[1] J. Dairy Sci. **21**, 21 (1938); vgl. diese Z. **117**, 218 (1939).
[2] Analyst (London) **78**, 621—622 (1953). Agricult. Res. Station, Rehovot (Israel).
[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **23**, 99 (1912).

Zum Nachweis des Alters von Eiern empfiehlt B. Rössler[1] die Bestimmung der Gefrierpunktsdifferenz zwischen Eidotter und Eiklar. Hierzu wurde das Eigelb und das Eiweiß jeweils mit einer 0,9%igen Kochsalzlösung (2:1) vermischt und der Gefrierpunkt im Weinsteinschen Apparat bestimmt. Verf. konnte auf Grund dieses Verfahrens annähernde Werte über das Alter von Eiern verschiedener Herkunft angeben; es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Alter. Doris Heiligmann.

Für die Bestimmung der Phosphorsäure bei der Ermittlung des Eigehaltes in Lebensmitteln empfiehlt O. Winkler[2] an Stelle der üblichen gravimetrischen Methoden das photometrische Phosphorvanadatomolybdatverfahren[3]. — *Arbeitsvorschrift.* Der Alkoholextrakt der Probe wird nach Entfernung des Alkohols mit einem Gemisch von 5 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml rauchender Salpetersäure versetzt und erhitzt; nach dem Abkühlen werden 10 ml Perhydrol zugegeben. Anschließend erhitzt man bis zur Vertreibung der Salpetersäure bzw. des Perhydrols, kühlt dann ab und füllt in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. In dieser Lösung wird der Gehalt an Schwefelsäure mit n Natronlauge und Methylorange als Indicator bestimmt. 50 ml der restlichen Lösung werden in einem zweiten 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Ammoniumvanadatlösung (2,35 g NH_4VO_3 werden in 0,5 Liter siedendem Wasser gelöst, 100 ml verdünnter Schwefelsäure [1:11] zugegeben und nach dem Abkühlen zu 1 Liter aufgefüllt), und ferner mit 10 ml wäßriger Ammoniummolybdatlösung (122 g Ammoniummolybdat im Liter) versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion der Farbstofflösung im Spektralphotometer bei 410 mμ oder im Stufenphotometer mit Filter S 42 oder S 45 gemessen. Zur Herstellung einer Blindprobe gibt man in einen 100 ml-Meßkolben die zum Aufschluß verwandte Menge Schwefelsäure (5 n), fügt 40 ml Wasser zu und verfährt weiter wie oben beschrieben. Der Gesamtgehalt an Phosphorsäure (mg P_2O_5) ergibt sich, indem man das Verhältnis Extinktion/Schichtdicke multipliziert mit 6,73 (bei Verwendung des Spektralphotometers) oder mit 9,75 bzw. 16,0 (bei Verwendung des Stufenphotometers mit Filter S 42 bzw. S 45). — Als Erfassungsgrenze wird 0,1—10 mg Phosphorsäure angegeben. Doris Heiligmann

Die hydrolytische Schädigung von Gelatine bei alkalischer oder saurer Einwirkung, z. B. im technischen Arbeitsgang der Herstellung, während der Lagerung usw., kann nach K. Heyns und W. Walter[4] leicht papierchromatographisch verfolgt werden, da schon in einem sehr frühen Stadium der Hydrolyse mit Ninhydrin nachweisbare freie Aminosäuren und niedere Peptide entstehen. Es ist nur erforderlich, eine 1%ige Lösung der Gelatine zu dialysieren (in einem Beispiel der Verff. 100 ml 17 Std lang gegen 450 ml dest. Wasser) und das Diffusat unter vermindertem Druck zur Trockne einzudampfen. Der Rückstand wird mit 400 μl Wasser aufgenommen, von diesen werden 4 μl auf den Startpunkt des chromatographischen Streifens aufgebracht und mit Butanol-Eisessig-Wasser chromatographiert. — Das Verfahren wurde auf eine neu herausgebrachte Sorte „vorgesäuerter" Speisegelatine angewendet, bei der eine hydrolytische Schädigung im Vergleich mit später, d. h. erst nach der Auflösung gesäuerter[5] Gelatine eindeutig zu verneinen war. Im Vergleich mit gänzlich ungesäuerter Gelatine wurde ein geringfügiger, zwar schnell eintretender, dann aber nur äußerst langsam fortschreitender Abbau beobachtet. R. Klockmann

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 96—98 (1955). Chem. Unters.-amt, Krefeld.
[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 111—114 (1954). Univ. Marburg/Lahn.
[3] Vgl. z. B. diese Z. **137**, 15 (1952/53); **138**, 266 (1953); **142**, 77 (1954).
[4] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 65—67 (1955). Univ. Hamburg.
[5] Säure: Wein- bzw. Citronensäure.

Zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes in gefrorenen Limabohnen empfiehlt C. Sterling[1] das Verfahren nach Launer-Tomimatsu[2], das auf der Bestimmung der Trockensubstanz durch Oxydation mit Dichromat beruht. — *Arbeitsweise.* 100 g der aufgetauten Bohnen werden mit 300 ml Wasser vermischt und mechanisch gerührt. 2 ml dieses Gemischs werden unter Rühren zunächst mit 25 ml einer 1,835 n Kaliumdichromatlösung und dann mit konz. Schwefelsäure vermischt. Nach 4 min verdünnt man mit 150 ml Wasser und bestimmt das überschüssige Dichromat durch potentiometrische Titration mit Eisenammoniumsulfatlösung. Der Wassergehalt ergibt sich aus folgender Beziehung: % Wasser $= 100\,(1 - F \times D)$ (D = ml reduz. Dichromatlösung). Als durchschnittlicher Wert wird für den Dichromatfaktor F je nach Sorte der Ausgangssubstanz 0,01373—0,01419 angegeben. Vergleiche mit der üblichen Trockenmethode im Vakuumofen ergaben eine gute Übereinstimmung; als durchschnittliche Abweichung der beiden Methoden wird 0,33—0,74% angegeben. Doris Heiligmann

Zur polarographischen Bestimmung von Blei in Kakao haben D. J. Ferrett, G. W. C. Milner und A. A. Smales[3] folgendes Verfahren verwendet. 3 g der 3 Std bei 105° C getrockneten Probe werden in einer Porzellanschale, die zuvor durch eine Hydrogensulfatschmelze und durch Auskochen mit konz. Salpetersäure gereinigt ist, bei gutem Luftzutritt 1 Std bei 500° C verascht. Zutritt von Staub wird durch eine Schutzplatte verhindert. Durch Zugabe von einigen Tropfen reinster Salpetersäure (höchstens 0,5 ml) und erneutes Erhitzen während 20 min auf 500° C werden letzte Reste organischer Substanz zerstört. Nach dem Abkühlen wird unter leichtem Erwärmen in 1 ml reinster, konstant siedender Salzsäure und 1 ml mittels Austauschers gereinigtem Wasser aufgenommen und schließlich auf 10 ml aufgefüllt. 2 ml dieser Lösung werden 10 min mit Stickstoff durchlüftet und dann von —0,30 bis —0,50 V gegen die Bodenanode nach der Methode von G. C. Barker und I. L. Jenkins[4] polarographiert. Sofern mit Blindproben gearbeitet wird und auf das sorgfältigste gereinigte Reagentien in den vorgeschriebenen geringen Mengen verwendet werden, liegt der Gehalt der Blindproben so niedrig, (rund 10^{-3} µg/ml), daß Gehalte unter 1 µg/ml zuverlässig erfaßt werden. Die Analyse dieser trocken veraschten Proben ist mit parallel durchgeführten, mit Überchlorsäure und Salpetersäure naß aufgearbeiteten Proben identisch, trotzdem dann nur 0,5 g-Proben verwendet werden und der Gehalt der Blindproben bei 0,5 µg/ml liegt. K. Cruse

Mehrphasen-Refraktometrie (Schmelzrefraktion). *Zur Untersuchung und Unterscheidung von Fetten* empfiehlt J. G. Thieme[5] eine Bestimmung des Brechungsindexes der flüssigen Phase unterhalb des Schmelzpunktes des Fettes, solange also noch feste Phase vorhanden ist. Als Bezugstemperatur wird 40° C, als Temperaturkoeffizient 0,00038° C angegeben. Mit Hilfe von Kurven, die man erhält, indem man die Temperatur des Refraktometers langsam (3 min/° C) bis zum Schmelzpunkt des Fettes erhöht und die jeweiligen Werte je Grad oder 2 Grad einträgt, kann eine Aussage über die Zusammensetzung des Fettes gemacht werden. Verf. diskutiert an Hand der Kurven von Talg, Schmalz, Palmöl, Palmkernöl, Kokosfett und Margarine den Einfluß der verschiedenen Faktoren, wie thermische Vorbehandlung, Umesterung und Fetthärtung auf die Beschaffenheit des Fettes.

[1] Food Technol. **9**, 190—191 (1955). Univ. Davis, Calif. (USA).

[2] Launer, H. F., und Y. Tomimatsu: Food. Technol. **6**, 59 (1952); vgl. diese Z. **138**, 453 (1953).

[3] Analyst (London) **79**, 731–734 (1954). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[4] Analyst (London) **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1954).

[5] Fette u. Seifen **56**, 286—291 (1954). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster/Westf.

H. P. Kaufmann und J. G. Thieme[1] geben eine weitere genaue Beschreibung der Zweiphasenrefraktometrie. Für das Verfahren werden folgende Anwendungsmöglichkeiten in der Analyse hervorgehoben: Identifizierung von Fetten durch Beobachten des Schmelzvorganges, Verwendung als Hilfsmittel zu Konsistenz- und Plastizitätsmessungen, Erkennung polymorpher Modifikationen (z. B. Kakaobutter), Nachweis von Verfälschungen in Fetten, Bestimmung des Gehaltes an fester und flüssiger Phase in Fetten.

H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und U. Wöhlert[2] empfehlen die Zweiphasenrefraktometrie[3] zum *Nachweis von Fremdfett in Kakaobutter*. Eine solche Erniedrigung ergibt sich auch bei Zusatz eines Fremdfettes mit höherer Schmelzrefraktion als Kakaobutter. — *Untersuchung der Schokoladenfette*. Zur Isolierung des Fettes wird die Schokolade mit Petroläther extrahiert und der Extrakt wird, um spätere Störungen bei der Bestimmung zu vermeiden, vollständig vom Lösungsmittel befreit. Hierzu erwärmt man, nachdem zunächst bei normalem Druck vom Petroläther abdestilliert wurde, noch 15 min im Vakuum auf 40° C. Anschließend wird zur Überführung in die stabile Modifikation 40 Std bei 29° C temperiert. Die Refraktion wird nach früher veröffentlichten Methoden[3] bestimmt. Bei Milch-, Mandel- und Nuß-Schokoladen ist ein einfacher Nachweis nicht möglich. Verff. ermittelten in Versuchen die Erniedrigung der Schmelzrefraktion von Kakaobutter nach einem jeweils 5%igen Zusatz von folgenden Fremdfetten: Bassia-Illipe, Tengkawang-Fett, Kokosfett, Palmkernfett, gehärtetes Palmöl, Witocan H, Erdnußöl, Talg, gehärtetes Erdnußöl. In einer Tabelle werden die dazugehörigen Schmelzrefraktionen angegeben. Bei einem Fremdfettzusatz unter 5% ist ein einwandfreier Nachweis nicht mehr gewährleistet. Doris Heiligmann

Vitamine. *Der Bestimmung von Vitamin A in Naturerzeugnissen und in Margarine* war eine Tagung der Fachgruppe Öle und Fette der Society of Chemical Industry und der Society of Public Analysts gewidmet[4]. R. A. Morton hält die Wahl von reinem kristallisiertem all-trans Vitamin A als Bezugssubstanz (0,3 μg = 1 I E Vitamin A) im Hinblick auf die Bestimmung von Vitamin A in Margarine für besonders vorteilhaft, da Margarine heute vielfach mit dieser synthetisch gewonnenen Substanz vitaminiert werde. Die Bestimmung erfolgt meist spektrophotometrisch bei 325 mμ mit einem Umrechnungsfaktor (für E [1%, 1 cm]) von 1900. Eine Anreicherung des Vitamins durch Verseifen und Ausschütteln oder durch Chromatographie ist meist erforderlich. Die Absorption störender Stoffe läßt sich nach dem Verfahren von R. A. Morton und A. L. Stubbs[5] ausschalten. Seine Anwendung setzt allerdings voraus, daß die Eigenschaften des betreffenden Vitamins sehr genau bekannt sind. Diese Bedingung ist für das all-trans Vitamin A erfüllt. In manchen Naturerzeugnissen (z. B. Fischleberölen) kommen jedoch daneben noch Neovitamin A_1 und Vitamin A_2 vor. Für die dort vorliegende Mischung an vitamin A-aktiven Substanzen wird ein Umrechnungsfaktor von 1800 für E (1%, 1 cm) bei 325 mμ vorgeschlagen. Bei Anwendung des Verfahrens von Morton und Stubbs auf derartige Erzeugnisse ist zu beachten, daß Neovitamin A_1 und Vitamin A_2 unterschiedliche Extinktionen haben. — Eine chromatographische Trennung der vitamin A-aktiven Substanzen in Kabeljauleberölen beschreibt

[1] Fette u. Seifen **56**, 990—996 (1954).
[2] Fette u. Seifen **57**, 114—119 (1955).
[3] Vgl. die vorhergehenden Referate.
[4] Nature (London) **175**, 111—113 (1955).
[5] Analyst (London) **71**, 348 (1946); Biochemic. J. **41**, 525 (1949); **42**, 195 (1948); vgl. diese Z. **132**, 228 (1951).

F. Bro-Rasmussen. Die zur Untersuchung gelangende Menge soll etwa 1600 I E Gesamtaktivität von Vitamin A haben. Durch Chromatographierung des Unverseifbaren an einer 10 cm langen Säule aus aktiviertem Dicalciumphosphat werden die Substanzen entfernt, welche die Absorption stören. Sie werden vor dem Vitamin A ausgewaschen (unter Verwendung von Petroläther als Elutionsmittel). Der Rückstand aus dem das Vitamin A enthaltenden Eluat wird in Alkohol gelöst; in dieser Lösung werden die Extinktionen bei 310, 325 und 350 mμ gemessen. Der bei 325 mμ erhaltene Wert wird als Maß für die Gesamtaktivität von Vitamin A genommen. Das Unverseifbare wird dann an einer 60 cm langen Säule aus aktiviertem Dicalciumphosphat eluiert mit je 400 ml eines Gemisches Petroläther—Äther (16:1 bzw. 12:1). Die Eluate werden in 10 ml-Anteilen gesammelt und deren Extinktionen bei 325 mμ gemessen. Beim Auftragen dieser Werte in der Reihenfolge des Anfallens werden drei Maxima erhalten, die den drei vitamin A-aktiven Substanzen zugehören. Bei der Eliminierung der störenden Stoffe durch die Chromatographie gehen etwa 10% der Absorption bei 325 mμ verloren. In der Annahme, daß von diesem Verlust die verschiedenen aktiven Substanzen in gleichem Umfange betroffen sind, erfolgt die Berechnung durch Summierung der Extinktionen und unter Berücksichtigung eines Faktors von 1800 für all-trans Vitamin A, von 1600 für Neovitamin A_1 und 1060 für Vitamin A_2. — J. W. Lord und P. M. Bradley geben ein spektrophotometrisches Verfahren zur Vitamin A-Bestimmung in Margarine an. Das Unverseifbare aus 10 g Margarine wird in Leichtbenzin (Kp 80—100° C) gelöst und auf eine Säule aus entfettetem Knochenmehl gebracht. Zur Entfernung der störenden Stoffe wird Leichtbenzin nachgefüllt, bis die gelbgefärbten Substanzen ausgewaschen sind. Dann wird mit einem Leichtbenzin eluiert, dem 16% Äther zugesetzt sind. Das Eluat wird in 5 ml-Anteilen aufgefangen. Das Erscheinen des Vitamins A wird in den Eluaten mit Hilfe der Carr-Price-Reaktion verfolgt. Die Messung wird bei 315, 325 und 335 mμ vorgenommen. Dadurch lassen sich noch etwa vorhandene geringe Mengen nicht ganz beseitigter störender Substanzen berücksichtigen. L. Acker

K.-E. Bonn[1] beschreibt *chemische und mikrobiologische Methoden zur Bestimmung von Vitaminen in pharmazeutischen Präparaten. — Vitamin A und D.* Als Reagens dient Antimonpentachlorid, das durch Oxydation von 13 g $SbCl_3$ in 50 ml rauchender Salzsäure mit 2 g $K_2Cr_2O_7$ erhalten wird und in einer Ausbeute von 6 g auskristallisiert. 160 g Talkum werden mit einer gesättigten Lösung von $SbCl_5$ in 10 ml Chloroform gleichmäßig getränkt und 20 min bei 100° C getrocknet. Nach Verseifung der Analysenprobe nach bekannten Methoden und Ausschütteln des Unverseifbaren mit Äther verdampft man diesen Auszug zur Trockne. Inzwischen wurde ein 25—27 cm langes Glasrohr mit 2 cm Durchmesser 16 cm hoch mit Kartoffelstärke, über dieser 6 cm hoch mit $SbCl_5$-haltigem Talkum gefüllt und mit 5 ml $CHCl_3$ angefeuchtet. Die Lösung des Unverseifbaren in 5 ml $CHCl_3$ wird auf die Kolonne gegeben und mit dem gleichen Lösungsmittel chromatographiert. Die ersten 20 ml des Eluates enthalten das gesamte Vitamin D, während Vitamin A als blaugefärbter Komplex an der Stärke adsorbiert wird. Nach Verdünnen des Eluates auf 25 ml werden hiervon 4 ml mit 1 Tr. $SbCl_5$-$CHCl_3$-Lösung und 0,5 ml Acetylchlorid versetzt und genau 3 min nach dem Zusatz bei 500 mμ photometriert. Von einer zweiten Probe des Unverseifbaren werden 4 ml der $CHCl_3$-Lösung ohne Chromatographierung mit den angeführten Reagentien behandelt und die Extinktion bei 620 mμ gemessen. Reagenslösungen ohne Vitaminzusatz dienen als Blindproben. Als Vergleich dienen Lösungen mit bekannten Gehalten an USP Vitamin A

[1] Pharmac. Weekbl. 90, 97—111 (1955). Lab. z. Prüfung v. pharmaz. Zubereit., Helsinki (Finnland).

und D Reference Standard. — *Ascorbinsäure* bestimmt Verf. nach dem colorimetrischen Verfahren von L. H. Roe u. Mitarb.[1] mit Dinitro-2,4-phenylhydrazon oder durch Titration mit Jodlösung nach Ch. E. Frosst[2]. *Die Faktoren der Vitamin B-Gruppe*, Aneurin, Riboflavin, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Adermin und Calciumpantothenat werden mikrobiologisch ermittelt (experimentelle Angaben im Original). K. Söllner

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Vitamin A in Ölen wurde von N. Scott[3] durch Modifikation des spektrophotometrischen USP-Verfahrens entwickelt. Alle Operationen werden in einem Zentrifugenglas oder einem Maizel-Gerson-Verseifungsgefäß vorgenommen, auf die mittels Korkstopfen ein Steigrohr aufgesetzt ist. — *Arbeitsweise.* Man wägt eine etwa 100 USP-Einheiten entsprechende Probemenge direkt in das Verseifungsgefäß ein oder dampft darin den aliquoten Teil einer Chloroformlösung mit Hilfe eines Stickstoffstroms zur Trockne. Wasser braucht nicht entfernt zu werden. Ein zweites Glas wird für den Leerwert verwendet. Man gibt je 0,35 ml einer 50%igen alkoholischen Kaliumhydroxydlösung und 5 ml Äthanol hinzu und erhitzt 15 min im Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 5 ml Wasser, setzt 10 ml Äther hinzu und schüttelt 3 min. Man zentrifugiert und saugt die wäßrige Schicht mit Hilfe einer Injektionsnadel bis auf einen Tropfen ab. Man setzt 5 ml Wasser zu, schüttelt 30 sec, zentrifugiert und entfernt das Wasser wieder bis auf einen Tropfen. Dieses Auswaschen wird noch zweimal, gegebenenfalls öfters wiederholt. Dann verdampft man den Äther im Stickstoffstrom, der mit Hilfe einer Injektionsnadel direkt in das Glas gerichtet wird. Der Rückstand wird in 10 ml Isopropanol gelöst. Die Lichtabsorption dieser Lösung wird bei 310, 325 und 334 mμ gegen den Leerwert gemessen. Man wendet die Morton-Stubbs-Korrektur[4] an. Unnötig lange Lichteinwirkung auf die Vitamin A-Lösungen ist zu vermeiden. H. Sperlich

L. Domange und S. Longuevalle[5] bestimmen *Vitamin B_1 in pharmazeutischen Zubereitungen* (Comprimés), welche 0,50 g Natriumsalicylat und 0,001 g Vitamin B_1 enthalten sollen, ferner in Pflanzenextrakten mit fluorescierenden Begleitstoffen, wie folgt. Eine Probe, welche etwa 100 μg Vitamin B_1 enthält, wird durch eine Säule des Ionenaustauschers Amberlite IRC-50 (in Na^+-Form) geschickt und ziemlich rasch durch aufeinanderfolgende Zugabe von je 5 ml Wasser von Salicylsäure freigewaschen (Prüfung der Waschflüssigkeit mit der Eisenchloridreaktion). Die Ablösung von am Basenaustauscher fixiertem Vitamin B_1 erfolgt dann durch mehrmaliges Aufgießen von 5 ml 0,5 n Salzsäure bis zur Erreichung des Endvolumens von 25 ml. Dann wird Vitamin B_1 in üblicher Weise mit der Thiochrommethode fluorimetrisch bestimmt. J. Eisenbrand

Die Bestimmung von Vitamin B_1 in pharmazeutischen Präparaten durch Fällung mit Reineckesalz untersucht E. Annecchine[6]. Das von A. del Pozo Ojeda[7] empfohlene Verfahren gibt in reinen B_1-Lösungen gute Resultate. Es ist auch für die Untersuchung von Tabletten und Injektionslösungen geeignet, wenn diese keine

[1] J. biol. Chemistry **174**, 201 (1948).

[2] Vgl. D. G. Chapman, O. Rochon and J. A. Campbell: Analyt. Chemistry **23**, 1113 (1951).

[3] Chemist-Analyst **43**, 97 (1954). Vitarine Co., Inc., New York.

[4] Vgl. u. a. US. Pharmacopoeia XIV, S. 784.

[5] Pharmac. Weekbl. **90**, 119—121 (1955). Lab. nation. de controle des medicaments, Paris.

[6] Rev. Asoc. bioquím. argent. **19**, 211—218 (1954).

[7] „Galénica Acta", Anales del Lab. de Farmacia Galénica, Jahrg. III (1950).

Stoffe enthalten, die ebenfalls mit Reineckesalz Niederschläge geben. Dazu gehören Hexamethylentetramin, Salipyrin, Novocain, Stovain, Chinin-, Morphin-, Cocain-, Strychninsalze und andere Alkaloide und organische Basen. Keine Störungen verursachen die Vitamine B_6, B_{12}, C, ferner Arzneimittel wie Novalgin, dann Stearinsäure, Stärke, Lactose, Glucose, physiologische Kochsalzlösung. — *Ausführung.* Man versetzt die Lösung, die etwa 0,1 n salzsauer sein kann mit einem Überschuß an gesättigter Reineckesalzlösung (für 0,01 g Aneurin werden 3—5 ml Reagenslösung angewendet), läßt 24 Std bei Raumtemperatur stehen, filtriert, wäscht mit wenig Wasser, glüht und wägt als Cr_2O_3. Zur volumetrischen Bestimmung löst man den gewaschenen Niederschlag in Aceton, fügt einen Überschuß an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zu, filtriert, wäscht mit Wasser und titriert den Silberüberschuß im Filtrat mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung und Eisenalaun als Indicator zurück.

Irmgard Schweitzer

Die Untersuchung von Thiamin auf beigemengte Synthesezwischenprodukte führen G. Marten und B. Gassmann[1] papierchromatographisch durch. Die Entwicklung erfolgt auf Scheiben von Sch. & Sch.-Papier Nr. 2045b in Petri-Schalen von 30 cm Durchmesser mit n-Butanol—Eisessig -Wasser (4:1:5), wobei zur Vermeidung von Oxydationen während der Laufzeit in N_2-, CO_2- bzw. H_2S-Atmosphäre gearbeitet werden muß. Die Sichtbarmachung der getrennten Substanzen geschieht durch Besprühen der lufttrockenen Chromatogramme mit einer Mischung von 25 Tl. 0,5 n methanolischer Natronlauge und 1 Tl. 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung. Eine vergleichende Untersuchung der Zwischenprodukte der Thiaminsynthese ergibt, daß diese tatsächlich den Fertigpräparaten beigemischt sind und teilweise mehr als 10% der Gesamtmenge ausmachen. Zur quantitativen Ermittelung der Komponenten benutzen Verff. ein auxanographisches Verfahren mit Lactobacillus fermentum und eine photoelektrische Registriereinrichtung, die im Original ausführlich beschrieben sind.

A. P. Jansen[2] vergleicht die Ergebnisse einer chemischen (Lumiflavin) und einer mikrobiologischen Methode zur *Bestimmung von Riboflavin (RF) in Lebensmitteln.* Das von ihm angewandte chemische Verfahren wurde früher[3] beschrieben, wobei als Neuerung während der Photolyse Luft durch den Reaktionsansatz geleitet wurde. Als mikrobiologischen Test benützte Verf. die von E. C. Barton-Wright[4] modifizierte Methode von E. E. Snell und F. M. Strong[5] mit Lactobacillus casei. Die Freisetzung und Extraktion des RF erfolgte bei jedem der untersuchten Muster nach den beiden folgenden *Verfahren.* 100 g (oder weniger) des Analysenmaterials wurden im Waringblendor homogeniert und mit 200 ml 0,1 n Salzsäure bei 120° C druckerhitzt bzw. mit einer Mischung von 120 ml Methanol, 40 ml 0,1 n Schwefelsäure und 40 ml Wasser 1 Std am Rückfluß erhitzt, wobei der Ansatz jeweils auf p_H 4,5 eingestellt wurde. Nach der Filtration wurde das Volumen der Auszüge auf 250 ml aufgefüllt. Aus den in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellten Befunden geht hervor, daß die Lumiflavinmethode besser reproduzierbare Werte (Schwankung 4,3 bzw. 3,7%) ergibt als das mikrobiologische Verfahren (Streuung 7,1 bzw. 7,6%) (83 Literatur-Zitate). K. Söllner

[1] Vitamine u. Hormone **6**, 318—326 (1954). Anst. Vitaminforsch. u. -Prüf., Potsdam-Rehbrücke.

[2] Int. Z. Vitaminforsch. **25**, 365—379 (1955). Univ. Amsterdam.

[3] Jansen, A. P.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1275 (1950); vgl. diese Z. **135**, 466 (1952).

[4] Analyst (London) **70**, 283 (1945).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 346 (1939); vgl. diese Z. **122**, 318 (1941).

Die Bestimmung von Cyanocobalamin und Oxycobalamin in Gemischen durch Verteilung zwischen zwei Phasen und Berechnung mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten haben J. G. Heathcote und P. J. Duff[1] studiert. Die spektrophotometrische Bestimmung dieser beiden Substanzen bei 361 mμ leidet darunter, daß ihre Absorptionsmaxima sehr nahe beieinander liegen. Der Verteilungskoeffizient zwischen einem geeigneten Lösungsmittel und Wasser ist bereits früher von J. G. Heathcote[2] zur Bestimmung von Spuren von Oxycobalamin in Cyanocobalamin benützt worden. Die eingehende theoretische Behandlung dieser analytischen Möglichkeit geht von der Annahme aus, daß die Verteilung der beiden Substanzen in den beiden nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln unabhängig voneinander und von der Konzentration der andern Substanz erfolgt. Die Verteilungskoeffizienten von Cyanocobalamin und Oxycobalamin für das System Benzylalkohol-Wasser bei 21—22° C und bei p_H 6,2 sind 0,78, bzw. 0,055. Aus diesen Zahlen kann der Verteilungskoeffizient für jedes Mischungsverhältnis mittels der im Original angegebenen Formeln berechnet werden, so daß danach die Aufstellung einer Kurve zur Berechnung des Prozentgehaltes aus den gefundenen Verteilungskoeffizienten möglich ist. Die Messung der Konzentration der beiden Vitamine in den beiden Phasen muß bei einer Wellenlänge erfolgen, bei welcher die beiden Vitamine die gleiche Extinktion haben, was bei 356 mμ der Fall ist. Die Bestimmung von Oxycobalamin in der organischen Phase macht wegen der geringen Löslichkeit einige Schwierigkeiten; außerdem stören geringe Verunreinigungen des Benzylalkohols (wahrscheinlich Benzaldehyd), von denen der Benzylalkohol nicht ganz befreit werden kann. Zur weitgehenden Reinigung wird zweimaliges Schütteln mit gesättigter Natriumhydrogensulfitlösung empfohlen, an das sich nach Waschen mit Wasser eine Behandlung mit 15%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und darauf mit Wasser anschließt. Die für die Messung geeignetste Konzentration der Gesamtmenge ist 50—80 μg/ml. — *Arbeitsvorschrift.* Der Gesamtcobalamingehalt der zu untersuchenden Lösung wird durch Messung der Extinktion bei 356 mμ bestimmt. Von dieser Lösung werden dreimal 20 ml im Scheidetrichter (100 ml) pipettiert. Diese Lösungen werden 2 min lang mit 20 ml trockenem Benzylalkohol geschüttelt und 5 min stehen gelassen. Schütteln und Stehenlassen wird noch zweimal wiederholt. Je 15 ml der beiden Phasen werden in Zentrifugengläser übergeführt. Nach Zentrifugieren werden 4 ml von jeder Phase in Reagensgläser pipettiert und mit 1 ml Äthanol geklärt. Bei 20—22° C werden die Extinktionen der beiden Phasen gegen die entsprechenden Blindlösungen bei 356 mμ gemessen. — Da Oxycobalamin eine schwache Base ist, wird der Verteilungskoeffizient beeinflußt durch Änderungen im p_H-Wert, die sich allerdings im Bereich von 3—6,5 nicht nennenswert auswirken, wenn nicht der Anteil an Oxycobalamin im Gemisch größer ist als 50%. L. Acker

Zur Bestimmung von Vitamin B_{12} in Leberextrakten empfehlen G. Tixier und J. Neudörffer[3] die Anwendung einer mikrobiologischen Methode in flüssigem Medium unter Zusatz von Kaliumcyanid (1 μg je ml) mit Kulturen von L. Leichmanni und E. coli. Die Sterilisierdauer beträgt dabei 5 min bei 120° C. Die Bearbeitung des Versuchsmaterials sowie die Aufstellung einer Eichkurve wurden nach der Methode von J. Brigeau[4] vorgenommen. Während ein anderes Verfahren[5], bei dem die Kulturen auf Papierscheiben gezüchtet werden, eine Fehlergrenze bis zu

[1] Analyst (London) **79**, 727—731 (1954). Distillers Comp. (Biochemicals) Ltd. Speke, Liverpool (England).

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 641 (1952); Chem. and Ind. **1953**, 1203.

[3] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1173—1175 (1954). Lab. G. Tixier, Paris.

[4] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 1229 (1952).

[5] Vgl. Ann. pharmac. franç. **11**, 151 (1953).

50% ergab und daher nicht empfohlen werden kann, beträgt die Fehlergrenze bei obiger Methode nur 3%. DORIS HEILIGMANN

Zur Bestimmung von Pantothensäure nach M. YAMAGISHI und T. YOSHIDA[1] wird diese mit 0,25 n Salzsäure 30 min auf 100° C erhitzt, worauf das durch Hydrolyse freigewordene β-Alanin colorimetrisch mittels der Ninhydrinreaktion bestimmt wird. Da Handelspräparate von Calciumpantothenat gewöhnlich β-Alanin als Verunreinigung enthalten, muß die Pantothensäure in solchen Fällen vor der Gehaltsbestimmung papierchromatographisch isoliert werden. H. SPERLICH

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügl. Methoden

Atmosphärische Luft. *Ein einfaches chromometrisches Verfahren zur angenäherten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft* wird von E. MÜLLER und H. METZGER[2] beschrieben. Das Verfahren beruht darauf, daß das intensiv tief dunkelviolett gefärbte Biradikalett *4,4'-Bis-(diphenylmethyl)-dipenyl* (I) in Lösung praktisch momentan mit Sauerstoff unter Entfärbung reagiert. Als Lösungsmittel für I wird reiner Phthalsäurediäthylester verwendet, der durch mehrfache Destillation unter Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit wird. Zur Durchführung der Sauerstoffbestimmung dienen Ampullen von 25—30 ml Inhalt, in die die berechnete Menge Reaktionslösung unter Stickstoff aus einer Vorratsbürette abgefüllt wird. Die Ampulle wird dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abgeschmolzen. Um Sauerstoff zu bestimmen, ritzt man die Ampullenspitze an und bricht sie ab. Infolge des herrschenden Vakuums wird in die Ampulle ein aus dem Volumen von Ampulle und Reagenslösung zu berechnendes Luftvolumen eingesaugt. Man verschließt dann die Öffnung mit einer Gummikappe und schüttelt kräftig. Ist der O_2-Gehalt der zu untersuchenden Luft größer als der Menge Reagens entspricht, so erfolgt in 1—4 min Farbumschlag nach Gelb, ist der O_2-Gehalt gleich, so wird die Lösung rotorange, bei kleinerem O_2-Gehalt bleibt sie blauviolett bzw. dunkelweinrot. Der Sauerstoffgehalt ist so auf etwa 1% genau zu bestimmen. Wenn es sich z. B. für den Bergbau darum handelt, zu entscheiden, ob der Sauerstoffgehalt unter 10% (akute Lebensgefahr), 10—15% (längerer Aufenthalt lebensgefährlich) oder über 15% (gefahrlos) liegt, so kann diese Entscheidung auch von Ungeübten mit der Bestimmungsmethode getroffen werden. — Die Originalarbeit enthält weitere Einzelheiten zur Ausführung der Bestimmung, eine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von I, sowie ausführliche Betrachtungen über den Chemismus des Oxydationsvorganges. A. KURTENACKER

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Stickstoffdioxyd in der Atmosphäre absorbiert man nach B. E. SALTZMAN[3] in einem Nitritreagens und mißt die entstandene Färbung. Der Verf beschreibt eine Einrichtung, mit der es möglich ist, definierte Luftproben mit NO_2-Gehalten unter 1 ppm. (1 Teil je Million) herzustellen (Skizze in der Originalarbeit). Von den 32 untersuchten Nitritreagentien erwies sich das in der Arbeitsvorschrift (s. unten) angegebene Reagens als am besten geeignet. NO_2-Gehalte von 1 ppm. und darunter können damit erfaßt werden. Zur Beseitigung der Störung durch geringe Mengen Ozon wird Glaswolle, die mit

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1001—1004 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Takeda Pharmac. Industries, Ltd., Osaka.

[2] Chemiker-Ztg. **1954**, 317—322. Univ. Tübingen.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1949—1955 (1954). U.S. Dptm. Health, Education Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

Mn(II)-nitrat getränkt und 1 Std bei 200° C getrocknet wurde, in ein U-Rohr gestopft und vor die Waschflasche geschaltet. Geringe Mengen Schwefeldioxyd (20 μl) zeigen keinen Einfluß, 90 μl bleichen die erzeugte Färbung etwas. Dies kann man durch Zusatz von 1% Aceton zur Reagenslösung verhindern. Größere Mengen Schwefeldioxyd können durch ein U-Rohr, das mit Chromsäure gefüllt ist, ohne nennenswerte Verluste an Stickstoffdioxyd zurückgehalten werden, wenn die Chromsäure nicht sehr feucht ist. Trocknungsmittel wie Magnesiumperchlorat, Phosphorpentoxyd und Calciumchlorid sind zu vermeiden. Der Einfluß von anderen Stickstoffoxyden ist zu vernachlässigen. Schwefelwasserstoff, Chlor, Wasserstoffperoxyd und Formaldehyd in geringen Mengen beeinflussen die Bestimmung etwas. — *Ausführung.* Bei Gehalten von 1 ppm. Luft werden 10 ml Absorptionsreagens (5 g Sulfanilsäure + 140 ml konz. Essigsäure + 20 ml 0,1%ige N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt) in eine Glasfritten-Gaswaschflasche von etwa 60 ml Inhalt gegeben; eine Luftprobe wird mit 0,4 Liter/min durchgesaugt, bis sich eine genügende Farbtiefe entwickelt hat (beiläufig 15 min). Die Messung erfolgt bei 550 mμ in zylindrischen Küvetten von 20 mm Durchmesser. Die Berechnung geschieht unter Berücksichtigung des durchgesaugten Luftvolumens nach einer Eichkurve, die man mit steigenden Mengen Natriumnitrittestlösung (0,0203 g $NaNO_2$/Liter; 1 ml dieser Lösung ist äquivalent 10 μl NO_2 bei 760 mm und 25° C) und Auffüllen mit Reagenslösung im 25 ml-Meßkolben aufgestellt hat. Nach 15 min Wartezeit ist die maximale Farbintensität erreicht, die dann für mehrere Stunden unverändert bleibt. H. Pohl

Eine Mikromethode zur Schwefeldioxydbestimmung in der Atmosphäre, die bei Gehalten von 0,01 μg im Liter gute Werte liefert, gibt H. Stratmann[1] an. Man absorbiert an Silicagel, treibt anschließend bei 380° C mit Wasserstoff aus, reduziert bei 700—900° C am Platinkontakt zu H_2S, der in 2%ige schwefelsaure Ammoniummolybdatlösung eingeleitet wird. Die entstehende Blaufärbung wird bei 570 mμ colorimetriert. Durch Variation der Reagensmengen können so 1—200 μg SO_2 bestimmt werden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2%. — *Ausführung.* Man füllt ein 14 cm langes Absorptionsrohr vom Durchmesser 1,4 cm, das am vorderen Ende auf etwa 0,8 cm Durchmesser verengt ist, mit 10 g rein weißem, schwefelfreiem Silicagel (Korngröße 1—1,5 mm) und verstopft beiderseits mit Quarzwolle oder Platindrahtnetz. Eine Füllung reicht für mindestens 10 Luftuntersuchungen. Das Rohr wird durch Schliff mit einem ebenfalls aus Quarz bestehenden Kontaktrohr von 26 cm Länge und 0,8 mm Durchmesser verbunden, das in einer Länge von etwa 2,5 cm den Platinkontakt trägt, der durch Aufrollen von 6 cm Platindrahtnetz der Maschenzahl 3600/cm^2 hergestellt wird. Die Absorptionslösung enthält 20 g Ammoniummolybdat und 0,5 g Harnstoff in 1 Liter 0,4 n Schwefelsäure; sie muß stets frisch angesetzt werden. Man schaltet die Geräte in der angegebenen Reihenfolge hintereinander und saugt die zu bestimmende Luft mit bis zu 300 Liter/Std hindurch. Dann verdrängt man die Luft durch Wasserstoff, erhitzt das Absorptionsrohr auf etwa 380° C, den Kontakt auf 700—900° C, setzt das Durchleiten von Wasserstoff 15 min lang fort und mißt die Blaufärbung im Absorptionsgefäß. In jedem Falle ist eine Blindwertbestimmung notwendig. Mehr als 300 mg Wasser müssen durch ein vorgeschaltetes P_2O_5-Rohr entfernt werden. K. Brodersen

Die Bestimmung von Acrylnitril in der Luft für Mengen bis zu 150 mg/m^3 gelingt nach J. Haslam und G. Newlands[2] mit einer Lösung von Laurylmercaptan in

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 668—678. Biol. Forsch.-Station, Essen-Bredeney.

[2] Analyst (London) **80**, 50—53 (1955). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

Isopropylalkohol. Unter der katalytischen Wirkung alkoholischer Kalilauge reagieren die Komponenten nach der Gleichung $CH_2CHCN + C_{12}H_{25}SH = CH_2SC_{12}H_{25}CH_2CN$. Nach dem Ansäuern mit Eisessig wird eine Menge Jodlösung zugegeben, die der angewandten Menge Laurylmercaptan nach $2C_{12}H_{25}SH + J_2 = C_{12}H_{25}S\text{-}S\text{-}C_{12}H_{25} + 2HJ$ äquivalent ist. Der verbleibende Überschuß an Jod, der dem Acrylnitril proportional ist, wird durch Absorptionsmessung ermittelt. Mit dem Verfahren, welches in etwa 1 Std durchgeführt werden kann, findet man rund 90% des vorhandenen Acrylnitrils. — *Ausführung.* Durch die beiden Absorptionsgefäße, die mit festem CO_2 gekühlt werden und von denen jedes mit 10 ml Laurylmercaptanlösung (2,5 g mit Isopropylalkohol zu 250 ml gelöst) und 5 ml Isopropanol beschickt ist, leitet man in 20 min etwa 40 Liter Luft. Dann gibt man bei Zimmertemperatur in jedes Absorptionsgefäß 1 ml einer 5%igen alkoholischen Kalilauge, versetzt nach 4 min mit 2 ml Eisessig und fügt die vorher ermittelte, dem Mercaptan äquivalente Menge 0,03 n Jodlösung hinzu. Die beiden Lösungen werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Isopropanol zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion kann gegen eine ebenso behandelte Blindlösung mit einem Spekker-Photometer mit 1 cm-Zelle und Filter Nr. 601 gemessen werden. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Acrylnitril in gleicher Weise aufgenommen. G. Denk

B. K. Seely[1] beschreibt eine *Methode zur Bestimmung von Mikron- und Submikronteilchen* (10^{-10} bis 10^{-15} g) *von Natrium, Kalium, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Jod und Carbonaten in atmosphärischen Staubteilchen und Nebeln.* Die Technik des Verfahrens beruht auf der mikroskopischen Beobachtung chemischer Reaktionen in Gelatinefolien, die mit den Nachweisreagentien für die zu bestimmenden Ionen sensibilisiert sind. Die Nachweisgrenzen liegen um 4—6 Zehnerpotenzen tiefer als bei den üblichen Tüpfelreaktionen. — Der Verf. bereitet die Gelatine und die Reagentien nach folgender *Vorschrift*[2]. 20 g gereinigte Gelatine läßt man 15 min in 50 ml kaltem Wasser quellen und erhitzt bis zum Lösen auf 85° C. Man gibt dann 50 ml reinstes Glycerin hinzu, rührt und fügt 10 ml des Reagenses hinzu. Dieses Reagens ist z. B. für Kupfer, Kobalt und Nickel eine gesättigte Lösung von Rubeanwasserstoffsäure und Ammoniumacetat in Äthylenglykolmonoäthyläther. Für andere zu bestimmende Ionen werden die entsprechenden Reagentien ebenso bereitet. Aus dieser Mischung von Gelatine-Glycerin und Reagens werden auf eine Glasplatte die Folien gegossen. Bei säureempfindlichen Reagentien schichtet man über die Gelatineschicht eine zweite Folie aus Kunststoff, bringt auf diese zweite Folie das Staubteilchen und löst es mit Salzsäure-Flußsäuredämpfen. Die Lösung dringt durch die Schutzschicht hindurch und reagiert mit der sensibilisierten Gelatine. Die Nachweisgrenzen liegen für Kupfer bei 10^{-15} g, bei Kobalt und Nickel bei 10^{-14} g. Diese drei Elemente lassen sich auch elegant mit Rubeanwasserstoffsäure nebeneinander nachweisen. Durch den mit diesem Verfahren durchgeführten Nachweis mehrerer Elemente gleichzeitig ist es u. a. möglich, zu unterscheiden, ob die Staubteilchen irdischen oder meteoritischen Ursprungs sind. H. Specker

Wasseranalyse. *Die Einführung des Gesamtmineralsäurewertes in der Wasseranalyse* nach C. W. Naumann[3] hält E. Möhlau[4] für angebracht. Man versteht unter diesem Wert die Summe der vorhandenen Mineralsäureanionen in mval/Liter. Dieser Wert läßt sich leicht ermitteln durch Behandlung des Wassers mit einem

[1] Analyt. Chemistry **27**, 93—95 (1955). Inst. Mining, Technol., Socorro N. M.

[2] Siehe auch B. K. Seely: Analyt. Chemistry **24**, 576 (1952); vgl. diese Z. **148**, 148 (1955).

[3] Neue Wege der Wasseranalyse. Techn. Fortschritt, S. 25. Leipzig 1952.

[4] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 47 –53 (1955). Hygiene-Inst. Dresden.

Kationenaustauscher in der H-Form (z. B. H-Wofatit F) und anschließender Titration mit Natronlauge. Der Verf. beschreibt ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Wertes, das mit 30–40 ml Wasser auskommt und etwa 15 min für eine Bestimmung benötigt. K. Brodersen

Zur Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle in Naphthawässern und anderen natürlichen Wässern verwenden V. Šimánek und J. Janák[1] das Verfahren von R. Wickbold[2], das sie zu einer automatischen Analysenmethode ausgestalten. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die Alkali-Ionen durch Ionenaustauschchromatographie voneinander getrennt und dann in den Eluaten durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden. 0,5—1,0 mval Alkali in der Analysenprobe können auf wenige Prozente genau bestimmt werden. Zur genauen Bestimmung kleinerer Mengen muß die Leitfähigkeitsmessung durch die argentometrische Titration ersetzt werden. — *Ausführung.* Das Chromatographierrohr (12 × 600 mm) ist durch einen in der Mitte angebrachten Hahn in zwei gleiche Teile geteilt. Zur Füllung dient ein Harzaustauscher (die Verff. verwenden „Extra-M", ein tschechisches Erzeugnis) in der Korngröße 0,4—0,6 mm, der mit 0,2 n Salzsäure in die H^+-Form gebracht wird. Die zu untersuchende Wasserprobe mit 0,5–10 mval Alkali wird mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Man löst den Rückstand in 10—20 ml 0,2 n Salzsäure, gibt die Lösung auf die Säule und entwickelt mit 0,2 n Salzsäure (2,5 ml/min). Die Eluate fließen durch ein U-förmiges Leitfähigkeitsgefäß, welches gegen ein gleichgeformtes, mit 0,2 n Salzsäure gefülltes Gefäß geschaltet ist. Ein registrierendes Millivoltmeter nimmt kontinuierlich den Leitfähigkeitsunterschied der beiden Lösungen auf und trägt die Werte in ein Diagramm ein. Die von dem Diagramm eingeschlossenen Flächen, die planimetriert oder (nach Ausschneiden) gewogen werden können, sind ein Maß für die Alkalimenge. Natrium und Kalium sind scharf voneinander getrennt. Zur Eluierung benötigt man 600—1100 ml 0,2 n Salzsäure. Vorhandene Erdalkali-Ionen und Ionen der schweren Metalle werden im oberen Teil der Chromatographiersäule festgehalten. Nur dieser Teil muß nach Beendigung der Analyse mit 0,5 n Salzsäure behandelt werden, um die genannten Metall-Ionen herauszulösen. Nach Durchwaschen mit 0,2 n Salzsäure ist die Säule für die nächste Bestimmung bereit. A. Kurtenacker

E. G. Will und B. Schwarzkopf[3] berichten über eine schnelle und befriedigende *flammenphotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Calciummengen in Trinkwässern.* Die Verff. messen die Emission der CaO-Bande bei 554 mμ im Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz 9200 bei 0,34 mm Spaltbreite, Sauerstoffdruck 10 p.s.i. (∼ 0,7 atü) und Wasserstoffdruck 5 p.s.i. (∼ 0,35 atü). Sie stellen eine Arbeitskurve mit 100% Durchlässigkeit bei 100 ppm. Ca auf. Wasserproben mit höherem Ca-Gehalt (100—1500 ppm Härte) müssen entsprechend verdünnt werden. Störungen durch Hydrogencarbonate, Silicate, Fluoride, Phosphate, Sulfate, Eisen, Magnesium und Mangan werden durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure (4 Tropfen 20%ige H_2SO_4 auf 100 ml, entsprechend 0,007 n Säure) eliminiert. Zusätze von jeweils 100 ppm. Natrium, 100 ppm. Kalium und 100 ppm. Magnesium einzeln oder nebeneinander zu 50 ppm. Calcium in schwefelsaurer Lösung haben keinen Einfluß auf die CaO-Emission bei 554 mμ. Die Genauigkeit der Methode ist der mit naßchemischen Verfahren erreichbaren gleich. H. Specker

---

[1] Chem. Listy **48**, 1623—1627 (1954) [Tschechisch]. Naphthaforsch.-Anst. Brünn.

[2] Diese Z. **132**, 241, 321, 401 (1951).

[3] J. Amer. Water Works Assoc. **47**, 253—256 (1955). State Dept. of Health, Columbus, Ohio (USA).

T. J. Chow und T. G. Thompson[1] bestimmten *flammenphotometrisch den Strontiumgehalt von Meerwasser*. Die Messungen wurden mit einem Flammenphotometer mit Elektronenvervielfacher durchgeführt. Die Strontiumlinie 460,7 mμ wurde zur Messung benutzt, der Flammenuntergrund bei 454 mμ bestimmt. Um Störungen durch andere Salze zu verhindern, wurde ein künstliches, strontiumfreies Meerwasser durch Auflösen der im Meer vorkommenden Salze in reinem Wasser hergestellt, bestimmte Mengen Strontium wurden zugegeben und so Eichlösungen erhalten. Das Verhältnis Strontium/Chlor wurde zu 0,0048 ± 0,0002 im Meerwasser gefunden, wobei Strontium in mg-Atomen ausgedrückt ist. Es wurde festgestellt, daß das Verhältnis Strontium/Chlor in den verschiedenen Ozeanen konstant ist. H.-F. Kurandt

Untersuchungen über die potentiometrische Mikrobestimmung von Borsäure in Deuteriumoxyd und in gewöhnlichem Wasser führten L. Silverman und W. Bradshaw[2] aus. Es ergab sich, daß in D_2O und in H_2O Mengen von 50—150 mg/l B_2O_3 mit einer Genauigkeit von ± 0,5% und besser bestimmt werden können. Aber auch bis 0,76 mg/l Borsäureanhydrid können (allerdings nur mit einer Genauigkeit von ± 5%) erfaßt werden. Man setzt wie üblich Mannit zu. Glycerin eignet sich in D_2O nicht zur Bestimmung kleiner Mengen. Im Gleichgewichtspunkt ergibt sich zwischen H_2O und D_2O ein Unterschied von etwa 0,3 p_H- bzw. p_D-Einheiten. K. Brodersen

J. B. Mullin und J. P. Riley[3] haben in einer ausführlichen Arbeit die optimalen Bedingungen für die *photometrische Bestimmung kleiner Mengen von Silicaten* (< 3 ppm.) *in Wässern* durch Überführung in Silicomolybdänsäure und anschließende Reduktion zu *Molybdänblau* festgelegt. Das Molybdänblauverfahren ist wesentlich empfindlicher als die direkte Photometrierung der relativ unbeständigen Silicomolybdänsäure, deren Absorption überdies von der des Molybdatreagenses teilweise überlagert wird und bei höheren Konzentrationen das Beersche Gesetz nicht erfüllt. Geschwindigkeit und Ausmaß der Bildung von Silicomolybdänsäure hängen naturgemäß vom Kondensationsgrad der Kieselsäure und der Molybdänsäure, mithin von der Acidität der Lösung ab, ferner von der Konzentration des Molybdatreagenses. Der günstigste Arbeitsbereich liegt in salzsauren Lösungen zwischen p_H 0,64 und 1,45 und bei einem Zusatz von 3 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung (Endvolumen 50 ml). Die Geschwindigkeit der nachfolgenden Reduktion, die Stabilität und Extinktion der resultierenden Molybdänblaulösung und schließlich auch die Höhe der Blindwertextinktion hängen vom jeweils benutzten Reduktionsmittel ab. Die besten Ergebnisse wurden mit schwefelsauren Lösungen von p-Methylaminophenol (Metol) + Natriumsulfit erzielt, während Zinn(II)-chlorid wegen der Instabilität der Molybdänblaufärbung, Hydrochinon, 2,4-Diaminophenolhydrochlorid (Amidol) und 1-Amino-2-naphtholsulfonsäure-4 wegen der hohen, schwankenden Blindwertextinktion bzw. wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht befriedigten. Die optimalen Konzentrationen von Metol, Natriumsulfit und Schwefelsäure wurden an Hand von Zeit- und Extinktionsmessungen bestimmt. Das Absorptionsmaximum der Molybdänblaulösung liegt im nahen Ultrarot. — Die Absorptionsspektren von aus Silicomolybdänsäure gewonnenen Molybdänblaulösungen sind im Gegensatz zu den nach Reduktion von Phosphormolybdänsäure gemessenen Spektren unabhängig von der Art des Reduktionsmittels. Deshalb wird angenommen, daß hier keine kolloiden Lösungen

[1] Analyt. Chemistry **27**, 18—21 (1955). Univ. Seattle, Wash. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 177—185 (1955). Atomic. Energy Res. Dptm., Downey, Calif. (USA).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 162—176 (1955). Univ. Liverpool (England).

vorliegen. Das Beersche Gesetz ist bei 812 mμ bis zu Konzentrationen von 3 ppm. (= 3 μg/ml) Si erfüllt. Weiterhin wurde der Einfluß von 29 Kationen und 20 Anionen auf die Meßgenauigkeit untersucht. Eisen(III)-Ionen stören in schwach schwefelsaurer Lösung (0,01 n) erheblich durch Ausfällung von Eisen(III)-molybdat. Der Fehler kann durch stärkeres Ansäuern (0,1 n) vermindert, durch Reduktion des Eisens mit 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung vor Zugabe des Molybdatreagenses praktisch ausgeschaltet werden. Oxydationsmittel (ClO_3^-, JO_3^-, Ce^{4+}) verursachen negative Abweichungen. Von den Elementen, die mit Molybdän ebenfalls reduzierbare Heteropolysäuren bilden, stört lediglich Germanium. Die Störungen durch Phosphor und Vanadin können mit Oxalsäure beseitigt, die Störungen durch Fluorid mittels Zusatzes von Borsäure vermindert werden. Chloride verringern die Extinktion, ihr Einfluß wird rechnerisch korrigiert. Die Absorption gefärbter Ionen wird durch Kompensation mit der entsprechend verdünnten Ausgangslösung eliminiert. — *Reagentien.* Ammoniummolybdatlösung. 2 g Ammoniummolybdat bringt man unter Schütteln mit 70 ml Wasser und 6 ml konz. Salzsäure in Lösung, verdünnt auf 100 ml und filtriert in eine Polyäthylenflasche. — Metol-Natriumsulfitlösung. Man löst nacheinander unter Schütteln 3 g wasserfreies Natriumsulfit und 5 g Metol in 240 ml Wasser, verdünnt auf 250 ml und filtriert in eine dunkle Flasche. — Reduktionslösung. Zu 100 ml der Metol-Sulfitlösung gibt man 60 ml Oxalsäurelösung (20 g $[COOH]_2 \cdot 2\ H_2O$/100 ml) und unter Kühlung 120 ml Schwefelsäure (1:4) und verdünnt auf 300 ml. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probe von 20 ml, die bis zu 60 μg Si enthalten darf, vermischt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 3 ml Molybdatlösung und nach 10 min mit 15 ml Reduktionslösung und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach 3 Std mißt man die Extinktion bei 812 mμ gegen Wasser. Nach Abzug der Blindwertextinktion entnimmt man die Si-Konzentration einer Eichkurve. Die an chloridhaltigen Lösungen (Seewasser) gemessenen Extinktionen E werden für den Chlorgehalt korrigiert: $E_{korr.} = E \cdot (1 + 0{,}00578\ Cl)$, (Cl = Chlorgehalt in ‰). H. Specker

Zur Aufbewahrung von Meerwasser für die Silicatbestimmung empfehlen J. B. Mullin und J. P. Riley[1] Flaschen aus Polyäthylen, da hierbei kein Silicat wie bei Aufbewahrung in Glasflaschen aufgenommen werden kann. Filtriertes Seewasser, das auf p_H 2,1 –2,5 angesäuert wurde, behält in Polyäthylenflaschen seinen Kieselsäuregehalt beim Aufbewahren im Dunkeln während mindestens 5 Wochen unverändert bei. Für die Probenahme von Meerwasserproben auf See, die später auf dem Silicatgehalt hin untersucht werden sollen, wird daher folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man füllt die Wasserprobe (etwa 140 ml) in eine Polyäthylenflasche, gibt ein gefaltetes Filterpapier in einen Polyäthylentrichter und bringt 20 ml des Meerwassers auf den Trichter. Nach Ablaufen der 20 ml läßt man die Gesamtmenge des Seewassers durch den Trichter in eine Polyäthylenflasche, die 2 Tropfen konz. Salzsäure enthält, laufen, verschließt mit einem Gummi- oder Polyäthylenstopfen und bewahrt im Dunkeln auf. K. Brodersen

H. Levine, J. J. Rowe und F. S. Grimaldi[2] haben eine gründliche Überarbeitung der *Molybdänblaureaktion bei der Bestimmung von Phosphor in Wässern*, die noch Arsen, Silicium und Germanium enthalten. vorgenommen. Bei der Verwendung von Zinn(II)-chlorid oder 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure werden keine Bedingungen gefunden, um Phosphate von Arsenaten und Silicate von Germanaten zu unterscheiden. Deshalb wird das Phosphat durch Aluminiumhydroxydfällung angereichert und die mitgefällten Störelemente werden durch ein Gemisch aus HF,

[1] Analyst (London) 80, 73—74 (1955). Univ. Liverpool (England).

[2] Analyt. Chemistry 27, 258 –262 (1955) U.S. Geolog. Survey, Washington.

HCl und HBr verflüchtigt. — *Ausführung.* Man verdampft 100 ml Seewasserprobe im Porzellantiegel zur Trockne, zerstört die organische Substanz durch 30 min langes Glühen bei 600° C, digeriert den Rückstand mit 6 ml Salzsäure (1 + 1) und löst die Salze in 35 ml Wasser. Jetzt setzt man 10 ml Aluminiumchloridlösung (0,95 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$/100 ml) zu, erhitzt eben bis zum Sieden und fügt Ammoniak bis zur Gelbfärbung von Methylrot zu. Man läßt einige Minuten warm stehen, kühlt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird dekantiert, der Rückstand 2mal mit 15 ml-Portionen von 0,1%iger Ammoniumchloridlösung durch Zentrifugieren gewaschen. Man überführt den Niederschlag mit wenig Salzsäure in einen Platintiegel, fügt 1 ml 46%ige Flußsäure zu und dampft zur Trockne ein. Anschließend dampft man nochmals mit 5 ml 36%iger Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit 1—2 ml Salzsäure und 5 ml Wasser auf, überspült in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben und erhitzt mit 1 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und 0,2 ml konz. Schwefelsäure 1—2 min zum kräftigen Rauchen. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 2,00 ml 36%iger Salzsäure und 30 ml Wasser auf, erwärmt bis die Lösung klar ist und kühlt wieder ab. Nun spült man in einen 50 ml-Meßkolben über, setzt 5 ml 2%ige Ammoniummolybdatlösung (2 g $[NH_4]_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$/100 ml) zu, verdünnt auf etwa 45 ml, fügt 0,3 ml 0,5%ige Zinn(II)-chloridlösung (Lösung von 5 g $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ + 10 ml heiße Salzsäure [1 : 1]/100 ml, unmittelbar vor Gebrauch 10fach verdünnt) zu und füllt bis zur Marke auf. Die Messung erfolgt innerhalb von 30 min in 10 mm-Küvetten bei 735 mμ gegen Wasser als Bezugswert. Ein Chemikalienblindansatz durchläuft den gleichen Arbeitsgang und wird abgesetzt. Die Eichkurve wird mit Phosphortestlösung (2 μg P_2O_5/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Es wurden Phosphorgehalte in der Größenordnung von 0,018-0,059 mg P_2O_5/l in verschiedenen Seewasserproben mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt. Zusätze von maximal 1,0 mg As_2O_5, GeO_2 und SiO_2 zeigten keinen Einfluß auf die Bestimmung.

R. Briggs, G. Knowles und L. J. Scragg[1] beschreiben eine automatische Anlage zur fortlaufenden *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser.* Die optischen Dichten der nach der Winklerschen Methode erhaltenen Jodlösungen werden in einer Photozelle gemessen, der entstandene Strom wird verstärkt und automatisch registriert. *Ausführung.* In das Reaktionsgefäß der in der Originalarbeit genau beschriebenen und abgebildeten Apparatur werden mittels automatischer Pipetten, die über elektromagnetische Ventile angeschlossen sind, 106 ml Wasserprobe gegeben, unter magnetischer Rührung mit 2,2 ml alkalischer Jodid-Azidlösung (500 g NaOH + 150 g KJ + 10 g Na_3N/l), 1,25 ml Mangan(II)-sulfatlösung (480 g $MnSO_4 \cdot 4\ H_2O$/l) und nach Ausflocken des Manganniederschlages mit 3,5 ml konz. Schwefelsäure angesäuert. Die durch Jod gefärbte Lösung wird in eine Küvette von 10 mm-Schichtdicke geleitet, die vom Licht einer 6 V, 24 W-Lampe durchstrahlt wird. Hinter der Küvette befinden sich ein Spalt, eine Lochscheibe, die den Lichtstrahl 300mal/sec unterbricht, und ein Blaufilter (450 mμ). Der zerhackte Lichtstrahl fällt schließlich auf die Kathode einer Vakuumphotozelle, der entstehende Photostrom wird über einen 4stufigen elektronischen Verstärker verstärkt, und die Differenz zwischen Blind- und Meßwert in bestimmten Zeiträumen mit einem schreibenden Milliamperemeter (0,6 mA Vollausschlag, 650 Ω Innenwiderstand) aufgezeichnet. Die Eichung der Skala des Anzeigeinstrumentes in μg gelöstem O_2/ml wird mit Wasserproben mit verschiedenen Sauerstoffgehalten durchgeführt, deren Gehalte nach der üblichen Winkler-Methode manuell und titrimetrisch festgestellt wurden. Die Abweichung der automatisch ermittelten Werte gegenüber den von Hand bestimmten betrug maximal 0,05 μg O_2/ml. H. Pohl

[1] Analyst (London) **79**, 744—752 (1954). Water Pollution Res. Lab., Stevenage.

A. Kozawa, M. Tanaka und K. Sasaki[1] beschreiben ein Verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Chrom und Mangan in natürlichen Wässern oder in Salzlösungen der Chloralkalielektrolyse.* Weniger als 0,1 mg Cr und Mn in 0,5 bis 1 l werden mit Eisen als Sammler ausgefällt. Zur Trennung des Chroms von Mangan und Eisen löst man die Hydroxyde in Säure, reduziert das Eisen mit Hydroxylaminsulfat und neutralisiert nach Aluminiumsalzzusatz mit Ammoniak. Chrom fällt mit Aluminiumhydroxyd aus, während Mangan mit dem Eisen in Lösung bleibt. Die Fällung wird wiederholt. Nach Oxydation mit Silberperoxyd lassen sich Chrom und Mangan colorimetrisch nach üblichen Methoden bestimmen.
K. Brodersen

J. Bouman [2] empfiehlt zur *Fluorbestimmung in Leitungswasser* eine Abänderung des Verfahrens von H. H. Willard und C. A. Horton[3]. Bei diesem Verfahren wird die Fluorescenzverminderung gemessen, die der in 50%igem Alkohol hergestellte Aluminium-Morinkomplex durch Fluor-Ionen erfährt. Nach Bouman[2] ergibt sich eine größere Fluorescenzverminderung je Mikrogramm Fluor, wenn man die Alkoholkonzentration auf 10% herabsetzt. Man arbeitet dann bei p_H 4,4 mit nur $^1/_4$ der von Willard und Horton vorgeschriebenen Pufferkonzentration und kühlt zur Erhöhung der Komplexstabilität auf 0° C. 0,005—0,08 μg Fluor können auf diese Art genau bestimmt werden. Nur bei stark salzhaltigem Wasser (Grachtwasser) ist es notwendig, das Fluor zunächst durch Destillation zu isolieren. Bei der Methode von J. P. Boonstra[4] mit dem Zirkon-Alizarinlack ergeben sich bedeutend größere Streuungen in den Resultaten als bei dem hier verwendeten Verfahren. — *Ausführung.* Man stellt unmittelbar vor Gebrauch ein Mischreagens her aus 0,1 ml Alaunlösung (0,4749 g $KAl[SO_4]_2 \cdot 12\,H_2O$ im Liter), 0,1 ml Morinlösung (100 mg in 100 ml Alkohol), 0,1 ml Pufferlösung (19 g Monochloressigsäure + 12 g Eisessig + 10 g NaOH in 100 ml; auf p_H 4,4 einzustellen) und 12 ml eisgekühltem Äthanol. Das Reagens wird mit eisgekühltem Wasser auf 15 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung versetzt man in einem 10 ml-Meßkolben 0,25 ml der Wasserprobe mit 1,2 ml Reagens, füllt nach 5 min mit eisgekühltem Wasser zur Marke auf und mißt dann rasch die Fluorescenz. Die Eichkurve (Gerade) wird gleichzeitig mit NaF-Lösungen aufgestellt, die in 0,25 ml 0,005—0,08 μg F enthalten. Alle Bestimmungen werden zweckmäßig 3fach ausgeführt.
H. Kurtenacker

Die Mikrobestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Seewasser wird von I. Forsblad[5] wie folgt durchgeführt. Ein speziell konstruierter Kolben (Abb. 1) gestattet das kontinuierliche Eindampfen der zu untersuchenden Wasserprobe im Vakuum (20° C, 20 Torr), wobei ein Zerfall der organischen Substanz nicht zu befürchten ist. Die Anwesenheit von wenig Phosphorsäure ist notwendig, um Kohlendioxyd und Salzsäure, die später stören würden, auszutreiben und einen p_H-Wert von 1—2 zu gewährleisten. Eine Füllung des Destillationskolbens zu $^2/_3$ mit 2—3 mm-Glasperlen bzw. Granaten gewährt ein ruhiges Eindunsten, ein Metallkühler (40 cm lang, 1 cm ⌀) wirkungsvolle Kühlung. Der Eindampfrückstand wird mit der von E. E. Archer[6] vorgeschlagenen Mischung im selben Kolben oxydiert; auch die an-

[1] Bull. chem. Soc. Japan **27**, 345—347 (1954). Univ. Nagoya (Japan).
[2] Chem. Weekbl. **1955**, 33—34 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 862 (1952); vgl. diese Z. **139**, 439 (1953); **145**, 464 (1955).
[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **70**, 325 (1951); vgl. diese Z. **137**, 139 (1952/53).
[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 176—186. Univ. Uppsala (Schweden).
[6] Analyst (London) **79**, 30 (1954); vgl. diese Z. **145**, 351 (1955).

schließende Titrationsmethode (Titration des in Bariumhydroxydlösung gebildeten Carbonates) wurde bereits von E. E. ARCHER[1] beschrieben. Diese Methode, mit deren Hilfe die Verteilung von gelöster und suspendierter organischer Substanz (suspendierte Substanz = Differenz zwischen den Mengen organischen Kohlenstoffs in filtriertem und unfiltriertem Wasser; G-5-Glasfiltertiegel mit großer Filterfläche) in Seewasser untersucht wurde, weist eine Genauigkeit von 1% für eine Probemenge mit 2 mg organischen Kohlenstoff auf. — Auf die sehr ausführliche Arbeitsvorschrift, die durch zwei weitere Apparatskizzen ergänzt wird, sei hingewiesen.

H. SCHMIDT, Wiesbaden

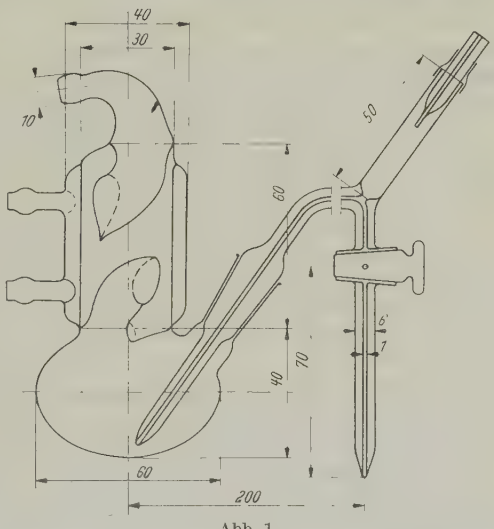

Abb. 1.
Anordnung zur kontinuierlichen Eindunstung nach FORSBLAD

Für die Bestimmung von Cyanid in Wasser und Abwasser prüfen F. J. LUDZACK, W. A. MOORE und C. C. RUCHHOFT[2] einige bekannte Verfahren. Die colorimetrische Bestimmung bei 480 mμ mit *Benzidin-Pyridin* oder *Pyridin-Pyrazolon* ist für Mengen unter 1 ppm. geeignet. Das Volumen kann dabei schwanken, sofern genügend Reagens zugesetzt wird. Die Benzidin-Pyridinmethode ist nur nahe bei p_H 7 anwendbar, die Pyridin-Pyrazolonmethode dagegen im Bereich p_H 3—8. In gepufferten Lösungen versagen beide Verfahren. Die Farbe ist in etwa 10—20 min entwickelt und bleibt mindestens 3 Std unverändert. Rhodanid, Cyanat und einige Aminosäuren, wie Glycin, ferner Harnstoff, stören. — *Die Titration mit Silbernitrat* liefert gute Werte bei mehr als 1 ppm. Cyanid. Die Lösung wird mit Natronlauge auf p_H 11 gebracht und mit 0,0192 n $AgNO_3$-Lösung (1 ml = 1 mg CN^-) gegen p-Dimethylaminobenzalrhodanin bis zum Umschlag nach lachsfarben titriert. Ein Blindversuch ist durchzuführen. Schwermetalle und Sulfide stören. — Für die *Extraktion* störender organischer Stoffe, z. B. von Fettsäuren erwiesen sich Isooctan, Hexan und Chloroform als brauchbar. Das Cyanid bleibt dabei in der wäßrigen Phase. — In den meisten Fällen, in denen störende Verbindungen vorhanden sind, muß die Blausäure abdestilliert werden. Wenn Sulfide vorliegen, wird zur Lösung mit dem p_H-Wert 11 festes Bleicarbonat gegeben. Dann wird filtriert, mit 15%iger Weinsäure auf p_H 5,0 eingestellt und nach Zugabe von weiteren 5 ml Weinsäure destilliert. Komplexe Cyanide werden zersetzt, wenn in saurer Lösung mindestens 2 Std destilliert wird. Am stabilsten ist $K_3[Co(CN)_6]$, von dem nach 30 Std erst 10% zersetzt waren. — Exakter, aber etwas komplizierter ist die Destillation nach E. J. SERFASS u. Mitarb.[3] unter Zusatz von $HgCl_2$ und $MgCl_2$. G. DENK

---

[1] Analyst (London) **79**, 30 (1954); vgl. diese Z. **145**. 351 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1784—1792 (1954). Rob. A. Taft Sanit. Engin. Center, Cincinnati, Ohio (USA).

[3] SERFASS, E. J., R. B. FREEMAN, B. F. DODGE and W. ZABBAN: Plating **39**, 267 (1952).

Über die Verwendung der Elektrolyse zur Identifizierung von Legierungen hat C. Goldberg[1] Untersuchungen angestellt. Er weist insbesondere auf folgende Testversuche hin. *Zn in Al.* 1 g der Legierung wird in Natronlauge gelöst und verdünnt mit 2 A an Cu-plattierter Kathode elektrolysiert. Die silbrige Zn-Abscheidung dient als Indicator. — *Mn in Bronze oder Cu.* 1 g Probe wird in 10 ml 50%iger Salpetersäure gelöst, die Lösung wird auf 100 ml verdünnt und mit 5 A elektrolysiert. Bei einem Gehalt von über 0,25% Mn wird in kurzer Zeit die Permanganatbildung an der Anode erkennbar, bei hohen Mn-Gehalten ist alsbald die gesamte Lösung violett gefärbt. — *Pb in Messing, Bronze, Lagermetall, Zn usw.* Bei einer Probe von 1 g in 10 ml 50%iger Salpetersäure und 140 ml Wasser kann bereits nach 5 min Elektrolyse mit 5 A und unter Rühren ein Gehalt von 0,2% Pb an dem anodischen PbO_2-Niederschlag erkannt werden. Geringere Gehalte bis zu 0,02% erkennt man bei Elektrolyse von 10 g gelöster Probe, die mit Ammoniak neutralisiert, mit 5 ml Salpetersäure versetzt und schließlich auf 150 ml verdünnt ist. — *Fe in Cu-Legierungen.* 1 g der Probe wird in 10 ml 50%iger Salpetersäure gelöst und (auf 100 ml verdünnt) mit 5 A elektrolysiert. Bei Eisengehalten über 70% findet man nach wenigen Minuten nur die Kathodenränder mit Cu bedeckt. — Die elektrolytische Abscheidung aus salpetersaurer Lösung eignet sich sehr gut dazu, kleine Mengen Cu und Pb zu entfernen, bevor man auf andere Metalle, z. B. Be, Al, Fe, Ni oder Zn, prüft. Spuren Cu (0,1%) in Ni sind durch eine Elektrolyse in salpetersaurer Lösung leicht erkennbar. K. Cruse

Für die mikroheterometrische Bestimmung von Spuren von Eisen (III) in Legierungen und Salzen eignet sich nach M. Bobtelsky und E. Jungreis[2] *α-Nitroso-β-Naphthol.* Zu 20 ml einer Lösung mit 0,07—0,2 mg Fe^{III} gibt man 2 ml 0,1 n Salzsäure und titriert bei 20° C unter Verwendung eines Rotfilters heterometrisch[3] mit einer 0,01—0,005 m alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol. Es können damit noch Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ m erfaßt werden. Der Fehler beträgt bis zu 4%. Das Maximum der Extinktion ist nur von der Konzentration an Eisen abhängig und wird durch andere Kationen, wie Ca, Ba, Mg, Al, Cr, Mn, Ni, Cd und Pb nicht beeinflußt. Phosphat-, Citrat- und Tartrat-Ionen stören. G. Denk

Die Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Metallen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde in den Forschungslabors der *General Electric Co.*[4] so vervollkommnet, daß sie allen derzeitigen Anforderungen genügt. 0,1—3 g der zu untersuchenden Probe werden in einer Mullit-Verbrennungsröhre bei Temperaturen zwischen 1100—1300° C (abhängig vom zu analysierenden Material) in einem konstantem Strom von gereinigtem Sauerstoff verbrannt. Gußeisen, Eisenpulver, Kohlenstoffstähle verbrennen ohne Zuschlag vollständig und genügend rasch. Bei legierten Stählen hat sich der Zusatz von Blei, bei Ni-, Co- oder W-reichen Legierungen der Zusatz von Zinn als nützlich erwiesen. Die das Verbrennungsrohr verlassenden Gase werden zur Entfernung von Schwefeloxyden durch granuliertes Mangandioxyd geleitet und gelangen dann durch eine wirksame Spiral-Gaswaschflasche in die besonders konstruierte Perspex-Leitfähigkeitszelle (siehe Original). Die Zelle enthält Natriumhydroxyd- oder Bariumhydroxydlösung mit einer Spur eines nichtionisierten Netzmittels, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Thermo-

[1] Metallurgia (Manchester) **51**, 160 (1955). Smelting Works, Inc., West Springfield, Mass. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 351—357 (1955). Hebrew. Univ., Jerusalem.

[3] Heterometrische Titrationen nach M. Bobtelsky u. Mitarb. Vgl. u. a. diese Z. **144**, 123—126, 384 (1954); **145**, 42 (1955); **148**, 281 (1955).

[4] Metallurgia (Manchester) **51**, 159—160 (1955). The General Electric Co. Ltd.

staten konstant gehalten wird. Die Lösung zirkuliert zur Elektrodenkammer, wo mit Hilfe einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung und eines Vibrationsgalvanometers als Nullanzeige die Leitfähigkeit ohne Unterbrechung des Sauerstoffstromes zu jeder Zeit bestimmt werden kann; dadurch kann mit Sicherheit festgestellt werden, wann die CO_2-Entwicklung aufhört. Bei 3 nach dieser Methode untersuchten Proben (mit C-Gehalten von 0,029, 0,365 und 2,88%) ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den durch Standardmethoden ermittelten Werten. Bei Proben mit 0,01% Kohlenstoff stimmen Parallelanalysen innerhalb 0,001% überein.

H. SCHMIDT, Wiesbaden

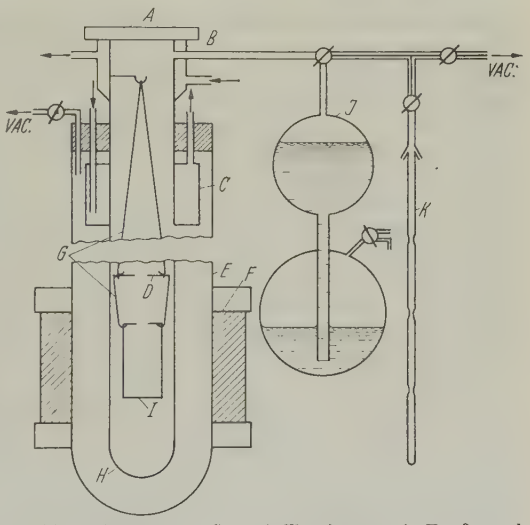

Abb. 1. Apparat zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer nach KIRSHENBAUM und GROSSE. *A* Schauglas, *B* wassergekühlter Ofenaufsatz, *C* Kühlmantel (Wasserkühlung), *D* Platinreflektor, *E* Quarzrohr, *F* Induktionsofen, *G* Molybdändraht, *H* Platinrohr 30 cm lang, 32 mm ∅, 0,4 mm Wandstärke, *I* Graphittiegel, *J* TÖPLER-Pumpe, *K* 3 mm-Sammelampullen

Die Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen in Kupfer durch Isotopenverdünnungsanalyse beschreiben A. D. KIRSHENBAUM und A. V. GROSSE[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß zu 8—10 g der zu untersuchenden Cu-Legierung eine bekannte Menge (etwa 100 mg) einer ^{18}O-haltigen Standardlegierung gegeben wird und aus dem Gemisch aus Analysensubstanz und Standardlegierung der Sauerstoff im Vakuum extrahiert wird. Die Vakuumextraktion erfolgt bei 10^{-4} Torr und 1100 bis 1200° C in dem induktionsgeheizten Graphittiegel I (Abb. 1), wobei entbundener Sauerstoff mit dem Graphit zu CO reagiert. Nach 30 min bis 1 Std Extraktionsdauer pumpt man das CO mittels der TÖPLER-Pumpe *J* in die Sammelampullen *K*, die abgeschmolzen werden. Das so gewonnene CO wird massenspektrometrisch auf seine Isotopenzusammenstellung untersucht. Der O-Gehalt der Analysenprobe ergibt sich aus der Gleichung

$$\% \, O = \frac{b\,(m - n)}{an} \cdot 100$$

mit a = bekanntes Gewicht der Analysenprobe, b — bekanntes Gewicht der ^{18}O-markierten Standardlegierung mit m Atom% ^{18}O-Überschuß über den natürlichen ^{18}O-Gehalt. n (Atom-%) ist der ^{18}O-Überschuß, der sich nach der Heißextraktion aus der massenspektrometrischen Untersuchung ergibt. Beleganalysen im Bereich von 0,01—0,1 Gew.-% Sauerstoff sind in guter Übereinstimmung mit nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen. Die Herstellung der ^{18}O-haltigen Standardlegierung wird beschrieben.

F. WEIGEL

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1955—1956 (1954) Temple Univ., Philadelphia (USA).

Eine Methode zur Bestimmung von 0,3% metallischem Quecksilber auf verzinnten Kupferkontakten haben G. T. Kerr, S. S. Macut und C. C. Neely[1] entwickelt. Man erhitzt eine gewogene Menge der Kontakte (etwa 100 Stück zu etwa 0,7 g) bei 1 mm Druck auf 190° C im Ölbad in einem Rundkolben, der völlig eintaucht. Nach 35 min läßt man unter Vakuum abkühlen und wägt die Proben zurück. 2 mg Quecksilber sind so auf ± 10% genau bestimmbar. K. Brodersen

Zur Bestimmung von Mangan in Kupfer- und Eisenlegierungen eignet sich nach J. Kinnunen und B. Merikanto[2] das komplexometrische Titrationsverfahren von H. Flaschka[3]. Nach den Versuchen der Verff. kann die Titration kleiner Mn-Mengen bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Zusatz von Seignettesalz erübrigt sich, von KCN als Maskierungsmittel der schweren Metalle darf kein zu großer Überschuß angewendet werden, da sonst auch Mangan zum Teil maskiert wird. Aluminium kann mit Fluorid, Tiron oder Sulfosalicylsäure maskiert werden. Größere Mengen Eisen werden vor der Manganbestimmung durch Extraktion entfernt, Blei scheidet man mit Diäthyldithiocarbaminat ab. — *Untersuchung von Kupferlegierungen.* Man löst 0,1—0,5 g Probe in 10 ml 1:1 verdünnter Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde nach Zusatz von 0,05 g Amidosulfonsäure und bestimmt das Kupfer in bekannter Art jodometrisch. Die austitrierte Lösung versetzt man mit Ascorbinsäure, verdünnt auf 350—400 ml, fügt 20%ige KCN-Lösung (3 ml je 0,1 g Einwaage), 10 ml konz. Ammoniaklösung und Eriochromschwarzindicator zu und titriert mit Komplexonlösung. Bei der Untersuchung von *Aluminiumbronzen* versetzt man die Lösung vor Zusatz der Ascorbinsäure mit 2—3 g Ammoniumfluorid oder 5 g Sulfosalicylsäure, kocht auf und verfährt weiter wie angegeben. In *Bleilegierungen* scheidet man das Blei zunächst durch Zugabe einiger Milliliter 10%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung ab und verfährt dann wie bei Cu-Legierungen. Man kann auch die Summe Pb + Mn mit Komplexonlösung titrieren, dann Diäthyldithiocarbaminatlösung zugeben und das freigewordene, dem Blei äquivalente Komplexon durch Titration mit Standard-$MnSO_4$-Lösung erfassen. — *Mn-Bestimmung in Stahl.* Man verdampft die Lösung von 0,25—0,5 g Stahl mit 5 ml Schwefelsäure (1:1) fast zur Trockne, löst den Rückstand in wenig konz. Salzsäure und schüttelt mit 25 ml Amylacetat aus. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wäscht man die organische Lösung mit 10 ml konz. Salzsäure, vereinigt die Salzsäure mit der wäßrigen Phase, verdünnt auf 300 ml, stumpft die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak ab, fügt 2—3 ml 20%ige KCN-Lösung zu, macht ammoniakalisch usw. und titriert schließlich mit 0,01—0,005 m Komplexonlösung. — Eine andere Arbeitsweise besteht darin, daß man den Abdampfrückstand der Stahllösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumfluorid bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt und das Mangan nach Zugabe von 10 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung mit Butylphosphat-Äthergemisch (3:2) extrahiert. Nach Wiederholung der Extraktion schüttelt man die vereinigten Extrakte zweimal nacheinander mit 10 ml konz. Salzsäure und etwas Wasser aus. In der salzsauren Lösung bestimmt man Mangan wie oben angegeben. Heinz Schmidt, Wiesbaden

Die Bestimmung des Natriumgehaltes von Aluminiumlegierungen mittels Neutronenaktivierung beschreiben R. C. Plumb und R. H. Silverman[4]. Nach

[1] Analyt. Chemistry **27**, 294—295 (1955). Aircraft-Marine Prod. Inc., Harrisburg, Pa. (USA).

[2] Chemist-Analyst **43**, 93—95 (1954). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnl.).

[3] Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); vgl. diese Z. **143**, 217 (1954).

[4] Nucleonics **12**, No. 12, 29—31 (1954). Aluminium Company of America. New Kensington, Pa. (USA).

eingehend geschilderten Untersuchungen über mögliche Fehlerquellen und den Einfluß von Verpackung, Bestrahlungsbedingungen und Geometrie der Proben wird folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben. Von der zu untersuchenden Probe werden Scheibchen von 1 g Gewicht abgedreht, mit Salpetersäure gewaschen, in Al-Folie gewickelt, zusammen mit einem Natriumstandard (10—30 mg Natriumcarbonat bzw. Hydrogencarbonat in kleinen Al-Hülsen von 5 mm lichter Weite und 25 mm Länge) in einer der üblichen Bestrahlungshülsen 1 Woche im Reaktor bestrahlt. Die bestrahlten Metallproben löst man in Salzsäure + Wasserstoffperoxyd, fügt 5 mg Natriumchlorid als Träger zu und raucht siliciumhaltige Rückstände mit Flußsäure ab. Aus den vereinigten Lösungen fällt man das Natrium als Natriumzinkuranylacetat. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, die Schwermetalle sind durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu entfernen. Im Filtrat der Schwefelwasserstoffällung wird das Natrium wiederum als Natriumzinkuranylacetat abgeschieden und dieses direkt zur Zählung benutzt, für die man einen Endfensterzähler mit 600 mg/cm² Al-Absorber verwendet. Hierdurch wird alle β-Strahlung ausgefiltert und nur γ-Strahlung erfaßt. Die Uranaktivität muß durch Blindproben bestimmt werden und läßt sich herauskorrigieren. Die Berechnung des Natriumgehaltes erfolgt durch Vergleich mit den Standardproben, die in gleicher Weise wie die Analysenproben behandelt werden. Das Verfahren wird durch eine größere Zahl von Analysen an Aluminiumlegierungen bekannten Natriumgehaltes belegt; bei Na-Gehalten $< 0{,}01\%$ beträgt der mittlere Fehler $9 \cdot 10^{-5}\%$, im Bereich 0,01—0,02% Na $2 \cdot 10^{-4}\%$ und im Bereich von 0,02—0,04% Na $4{,}2 \cdot 10^{-4}\%$. Die mögliche Verwendung des Verfahrens als Schiedsverfahren wird vorgeschlagen. F. Weigel

Die polarographische Bestimmung sehr geringer Mengen Cu, Pb, Cd und Zn (0,002—1,0%) in Leichtmetallen ohne besondere chemische Vorbehandlung, sowie die Bestimmung von Spuren Cu und Pb in polarographisch wichtigen analytischen Reagentien läßt sich nach Versuchen von D. J. Ferrett und G. W. C. Milner[1] besonders vorteilhaft mit dem von G. C. Barker und I. L. Jenkins[2] entwickelten Polarographen durchführen, bei dem durch Verwenden einer der Gleichspannung überlagerten Rechteckspannung Kapazitätsströme eliminiert werden können, bei dem daher entsprechend hohe Empfindlichkeiten erzielt werden können, und bei dem auch höhere Gehalte edlerer Metall-Ionen nicht vorher abgetrennt zu werden brauchen, da nicht Stufen- sondern Spitzenströme ausgewertet werden. — Die Analyse von Zn, Mg, Al und Sn auf Cu, Pb, Cd, In und Zn erfolgt in 1 m KCl-Lösung bei p_H 2,0, da unter diesen Bedingungen alle Elemente mit Ausnahme von Zn reversible Reduktionen erfahren. Die Probe, 10^{-5} bis 10^{-7} m Lösung entsprechend, wird zunächst in 10 ml 5 m Salzsäure unter Zugabe eines Tropfens Wasserstoffperoxyd gelöst, überschüssiges Wasserstoffperoxyd wird verkocht; dann wird die Lösung nach Abkühlen mit 8 g KCl versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach Behandeln mit Stickstoff wird polarographiert. — In Zn-Proben (stets 20—50 mg) werden im Polarogramm die Pb- und Sn-Spitze nur so unvollkommen getrennt, daß eine Analyse nicht zuverlässig gelingt. Cu und Cd dagegen werden in glänzender Übereinstimmung mit Analysen an 5 g-Proben nach klassischen Verfahren befunden. — In Mg-Proben wird eine Störung der Zn-Analyse durch Ni beobachtet. Cu und Pb lassen sich in Al auch bei einem Verhältnis von 400:1 noch einwandfrei bestimmen. — Sn-Proben (20 mg) werden zweckmäßig zuerst in 10 ml Salzsäure (1:1) gelöst und unter Zusatz von 2 ml mit Brom gesättigter Salzsäure eingedampft und schließlich mit Salzsäure abgeraucht, so daß

[1] Analyst (London) **80**, 132—140 (1955). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[2] Analyst (London) **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953).

sich das Sn als Tetrabromid verflüchtigt. Der Rückstand, mit wenig Salpetersäure abgedampft, wird dann wie beschrieben polarographiert. Cu, Pb, In, Cd und Zn werden dann in guter Übereinstimmung mit Analysen nach chemischen Methoden gefunden. — Zur Bestimmung von Ni und Mn wird, von 25 mg Probe ausgehend, nur auf 50 ml aufgefüllt, und 2 ml dieser Lösung werden nach Behandeln mit Stickstoff mit 3 ml einer Lösung versetzt, die 0,05 Mol KCN und 1,7 Mol KOH im Liter enthält. Mit 0,1 ml gesättigter Natriumsulfitlösung wird ein Ausfällen von Mn verhindert. Mischungsverhältnisse von Ni:Mn wie 100:1 bis zu 1:15 werden nach dieser Vorbereitung einwandfrei erfaßt. — Das Verfahren gestattet den Nachweis so geringer Mengen, daß z. B. auch ein Gehalt von $1—5 \cdot 10^{-5}$% Cu bzw. $0{,}4—6{,}5 \cdot 10^{-4}$% Pb in 7 g KCl, Citronensäure oder Natriumcarbonat (p. a.) durch Polarographie in salzsaurer Lösung bestimmt werden kann. Auch die Urananalyse ist nach dieser Methode möglich, doch wird bei Gegenwart von Cu nur bei Verwenden von 1 m Schwefelsäure als Grundlösung Trennung der Spitzen im Polarogramm erreicht.

K. Cruse

Berylliumbronzen von Aluminiumbronzen zu unterscheiden gelingt nach C. Goldberg[1] durch Verwendung einer ammoniakalischen Natriumäthylendiamintetraacetat-(KomplexonIII-)lösung, da in einer solchen Lösung Berylliumhydroxyd unlöslich ist. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 0,5 g der Probe werden in einem 300 ml-Becherglas mit 10 ml verd. Salpetersäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird auf ungefähr 250 ml weiter verdünnt und mit 20 ml ammoniakalischer Komplexon III-lösung (350 g Komplexon III in 500 ml Wasser und genügend großen Menge konz. Ammoniumhydroxydlösung gelöst und auf 1000 ml verdünnt) versetzt. Nachdem man die Lösung stark ammoniakalisch gemacht hat, wird unter Zuhilfenahme einer starken Lichtquelle beobachtet, ob ein weißer, gelatinöser Niederschlag von Berylliumhydroxyd erscheint. Die Abwesenheit eines Niederschlages gilt als Beweis für das Vorliegen einer Aluminiumbronze.

H. Schmidt, Wiesbaden

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Zirkonium mit Alizarin S in Aluminiumlegierungen (Hiduminium RR 350) wurde von E. C. Mills und S. E. Hermon[2] entwickelt[3], nachdem folgende Punkte untersucht und geklärt waren: a) Wahl der Säure oder Base zur Lösung der Legierung und geeignete Acidität für die nachfolgende Farbentwicklung. b) Möglichkeit des Vorliegens unlöslicher Zirkonverbindungen. c) Störung des gefärbten Zirkonkomplexes durch Aluminium und andere Legierungspartner, sowie durch Verunreinigungen (Fe, Si, Mg). — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1,5 g der Legierung mit 15 ml Wasser und zunächst mit 15 ml, nach Ablauf der heftigen Reaktion mit weiteren 30 ml konzentrierter (11,3 n) Salzsäure, erwärmt, hält 10 min im Sieden und füllt nach dem Abkühlen im Kolben auf 100 ml auf. 10 ml der, wenn nötig, filtrierten Lösung werden mit 1,13 n Natriumcarbonatlösung gegen Bromphenolblau titriert (Verbrauch normal 22 bis 28 ml). Der Verbrauch dividiert durch 10 ergibt die Zahl a Milliliter 11,3 n Salzsäure im aliquoten Teil (10 ml) der Lösung. In einem zweiten aliquoten Teil (10 ml) der Lösung sollen 3,00 ml 11,3 n Salzsäure enthalten sein. Man fügt also $(3{,}00\text{-}a)$ ml 11,3 n Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 25 ml, mischt gut, taucht diese Lösung 5 min in kochendes Wasser. Anschließend kühlt man schnell ab und gibt die Lösung in einen mit 10 ml 20%iger Salzsäure (V/V) beschickten 100 ml-Kolben,

[1] Chemist-Analyst **43**, 95 (1954). New England Smelting Works, Inc., West Springfield, Mass. (USA).

[2] Metallurgia (Manchester) **51**, 157—158 (1955). High Duty Alloys Ltd., Slough.

[3] Über die analoge Zr-Bestimmung in Mg-Legierungen vgl. A. Mayer and G. Bradshaw: Analyst (London) **77**, 476 (1952); vgl. diese Z. **140**, 65 (1953).

füllt zur Marke auf und schüttelt*. Die Extinktion wird mit einem Spekker-Absorptiometer (Modell H 760), Wolframlampe, 3 cm-Küvetten, Ilford-Filter Nr. 605 (gelbgrün), bei einer Nullstellung von 0,80 (Blindwert für zirkonfreie Legierung Hiduminium RR 250, sonst gleicher Legierungstyp) gemessen. — Die Standardabweichung beträgt etwa 1%. Die Eichung wird mit Proben bekannten Zirkongehaltes durchgeführt. H. Specker

Die mikrovolumetrische Bestimmung des Bleis in Zinn- und Bleilegierungen kann nach Ch. Cimmerman und M. Ariel[1] mit Thionalid erfolgen. Blei wird zunächst als Sulfat abgeschieden, der Niederschlag in Ammoniumacetat gelöst und die Lösung mit Thionalid gefällt. Nach dem Auflösen in Eisessig-Schwefelsäure wird mit einem Überschuß von Jodid-Jodatlösung versetzt und das zur Oxydation des Thionalids nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. — *Ausführung.* Die Einwaage der Zinnlegierung mit etwa 3 mg Blei raucht man mit 3 ml konz. Schwefelsäure ab, bis weiße Nebel entweichen und gibt dann 15 ml Alkohol—Wasser (1:1) hinzu. Bei Bleilegierungen verwendet man nur 0,5 ml H_2SO_4 und verdünnt nach dem Erkalten lediglich mit 2 ml Wasser. Man filtriert durch ein Filterstäbchen und wäscht 3mal mit je 2 ml 10%iger Schwefelsäure und 3mal mit je 2 ml Alkohol—Wasser (1:1), löst in 0,75 ml einer 40%igen Ammoniumacetatlösung gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen, saugt ab und wäscht 3mal mit je 1 ml Wasser. — Zur schwach sauren Lösung mit 1—10 mg Blei in 1—5 ml gibt man etwa 50 mg NaK-Tartrat und neutralisiert mit konz. Ammoniak gegen Phenolphthalein. Darauf versetzt man mit 100 mg KCN, verdoppelt das Volumen mit 2 n Natriumcarbonatlösung, fällt Blei mit einer Lösung von 40—50 mg Thionalid in 1—2 ml Aceton unter Rühren, erhitzt zum Sieden, filtriert durch ein Filterstäbchen und wäscht 2mal mit je 2 ml und 3mal mit je 1 ml einer Aceton—Wassermischung (1:1) und noch 2mal mit je 2 ml Wasser. Den Niederschlag löst man mit 4—6 ml einer Mischung aus Eisessig und 2 n Schwefelsäure (3:1), saugt ab, wäscht einmal mit 2 ml und 3mal mit je 1 ml dieser Säure, leitet CO_2 durch die Lösung, fügt 20 mg KJ und 0,01 bis 0,02 n Kaliumjodat—Kaliumjodidlösung hinzu, verdünnt etwa um das Doppelte mit Wasser und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. G. Denk

Um Tellur in Tellur-Bleilegierungen qualitativ nachzuweisen, löst E. G. Brown[2] mit Perhydrol-Eisessig und reduziert in salzsaurer Lösung mit Zinn(II)-chlorid, wobei eine grauschwarze Färbung von kolloidalem Tellur auftritt. Selen gibt eine ähnliche Reaktion. — *Ausführung.* In die gereinigte Oberfläche des Metallstückes macht man eine Vertiefung, in die man 4 Tropfen einer Mischung aus 4 Volumteilen Perhydrol, 1 Volumteil Eisessig und 2 Volumteilen Wasser füllt. Nach einigen Minuten bringt man die trübe Lösung in ein Mikroreagensglas, gibt 10 Tropfen einer gesättigten Natriumchloridlösung und 2 Tropfen Salzsäure (1,18) dazu, erhitzt im Wasserbad bis die Lösung klar ist und noch 2 min weiter, versetzt mit 4 Tropfen einer 1 m $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure, rührt um und erhitzt einige Minuten im Wasserbad. Bei Anwesenheit von Tellur bildet sich eine grauschwarze Färbung. G. Denk

Die Bestimmung von Sauerstoff in Titan durch Überführen des Titans mit Chlor in das flüchtige $TiCl_4$ wird von J. Orsag[3] einer kritischen Betrachtung unter-

* Anm. des Ref.: In der Originalarbeit fehlt in der Arbeitsvorschrift die Zugabe des Farbreagenses. Vermutlich sind es 10 ml 0,15%ige, wäßrige, filtrierte Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium (vgl. S. 380, Fußnote[3]).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 13–28 (1955). Israel Inst. of Technology, Haifa (Israel).

[2] Analyst (London) **78**, 623—624 (1953). Brit. Enka Ltd. Aintree, Liverpool.

[3] Rev. Métallurgie **52**, 237—239 (1955).

zogen. Da schon beim Absägen der Probestücke oberflächlich Oxydation eintritt, wurde die Probe von 4—5 g zunächst vorchloriert und nach dem Erkalten im Argonstrom die Kruste sowohl mechanisch als auch durch Waschen mit Salzsäure, die 1% HF enthält, entfernt. Über den Rest (1,5—2 g) leitet man dann im elektrisch geheizten Verbrennungsrohr aus Quarzglas Argon, dem man allmählich steigende Mengen Chlor beimischt. Die Chlorierung beginnt bei 300° C; gegen Ende der Reaktion steigert man die Temperatur auf 1000° C. Nach 10 min läßt man dann abkühlen. Der Rückstand von TiO_2, der weiß oder nur schwach gelb sein soll, enthält meist noch geringe Mengen von SiO_2 und MgO. Der Fehler beträgt bei Gehalten von 0,002—0,5% Sauerstoff ± 15—30%. G. Denk

Die absorptiometrische Magnesiumbestimmung in Titan und seinen Legierungen durch eine modifizierte Arbeitsmethode mit Titangelb und mit Solochromcyanin R 200 haben H. J. G. Challis und D. F. Wood[1] ausgearbeitet. Die Titangelbmethode ist für Titanmetall mit den üblichen Verunreinigungen anwendbar. Bei der Solochromcyaninmethode, die für Ti-*Legierungen* empfohlen wird, müssen die Legierungsmetalle und auch das Titan zunächst entfernt werden. — *Ausführung.* In *Titan-Metall oder -Schwamm.* 0,5 g Einwaage werden im Platintiegel mit 10 ml Wasser und 10 ml 10%iger Flußsäure gelöst. (Bei unhomogenem Schwamm löst man 25 g in verd. Schwefelsäure und arbeitet mit einer aliquoten Abnahme.) Anschließend versetzt man mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, kühlt, fügt 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt, bis 2 min lang SO_3 entweicht. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt und wenn notwendig filtriert. Man schüttelt die Lösung mit 90 ml 9%iger, frisch bereiteter, filtrierter Kupferronlösung 1 min lang, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Dann extrahiert man den Niederschlag durch 30 sec langes Schütteln mit 90 ml und danach mit 40 ml Chloroform. Wenn eine geringe Zugabe von Kupferron keine gefärbte Fällung mehr gibt, extrahiert man mit 20 ml-Portionen Chloroform solange, bis beide Phasen farblos sind. Die wäßrige Phase wird auf 10 ml eingeengt, dann mit 25 ml Salpetersäure (D 1,4) versetzt und auf 1—2 ml eingeengt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 10 ml Wasser auf, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. (Stammlösung A.) Zu einer Abnahme mit 1—4 μg Mg/ml gibt man in einem 50 ml-Meßkolben unter jeweiligem Umschütteln 1 ml 5%ige Hydroxylaminhydrochlorid-, 1 ml Calciumchlorid- (5,5 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml 0,01 n HCl), 2 ml 1%ige Stärke-, 1 ml 50%ige Glycerin-, 1 ml 0,05%ige Kaliumcyanid- und 1 ml 0,1%ige Titangelb-Lösung (nicht mehr als eine Woche alt) und versetzt tropfenweise mit 20%iger Natronlauge bis Umschlag von Blaßgrün nach Orange erfolgt. Ein Chemikalienansatz läuft parallel mit. Jetzt fügt man noch 1 ml der Lauge im Überschuß zu, füllt bis zur Marke auf und bestimmt die Absorption gegen den Blindansatz in einer 20 mm-Küvette bei 550 mμ (Gelbgrünfilter). Mit verdünnten Magnesiumtestlösungen stellt man unter den gleichen Bedingungen die Eichkurve auf. — *Titanlegierungen.* 0,5 g Einwaage wird wie oben beschrieben gelöst, die Kupferronextraktion des Titans durchgeführt und unter Zusatz von 25 ml Salpetersäure (D 1,4) bis zum Rauchen erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 100 ml Wasser und 5 ml Salzsäure (D 1,19) auf, kocht 10 min und filtriert. Das Filtrat wird gegen Lackmuspapier mit Natronlauge neutralisiert, eben mit 1—2 Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuert, mit 5 ml 0,2 n Kaliumpermanganatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun gibt man 30 ml Zinkoxydaufschlämmung (5 g ZnO/300 ml) und solange 0,2 n Permanganatlösung zu, bis die Lösung nach 3minutigem Kochen noch rosa ist. Anschließend zerstört man den Permanganatüberschuß mit einigen

[1] Analyst (London) **79**, 762—770 (1954). Imp. Chem. Ind., Ltd., Witton, Birmingham (England).

Tropfen Äthanol, verkocht, kühlt und füllt im 500 ml-Meßkolben auf. Vom Filtrat nimmt man 250 ml ab, fügt 10 ml 10%ige KCN-Lösung und 20 ml 20%ige Natronlauge zu und verkocht die Ammoniumsalze. Anschließend wird das Magnesiumhydroxyd abfiltriert, mit 0,01 n Natronlauge ausgewaschen, der Niederschlag in 10 ml 1 n Schwefelsäure gelöst und im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt (Stammlösung B). 10 ml-Abnahme (bis 1% Mg) werden im 100 ml-Meßkolben mit 4 ml 1 n Schwefelsäure, 25 ml Ammoniak (D 0,880) und 20 ml Solochromcyanin R 200-Lösung (0,25 g Reagens + 2 ml 20%ige Natronlauge/l, 8 Tage haltbar) versetzt, zur Marke aufgefüllt und die Messung gegen einen Blindansatz innerhalb von 15 min in 20 mm-Küvetten bei 550 mμ ausgeführt. Bei Gehalten unter 0,2% Mg werden 50 ml-Abnahmen ohne Schwefelsäurezusatz mit 25 ml Ammoniak und 20 ml Reagenslösung angefärbt und gemessen. Die Eichkurve stellt man mit Magnesiumtestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. Vergleichsanalysen zwischen der gravimetrischen Bestimmung als Phosphat und den beiden beschriebenen Methoden zeigten gute Übereinstimmung. Bei niedrigen Gehalten unter 0,1% Mg sind die photometrischen Werte genauer. H. Pohl

Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung in Elektronickel durch Oxin-Chloroformextraktion und Messung der gelben Farbe beschreiben C. L. Luke und M. E. Campbell[1]. Die Störelemente werden vor der Bestimmung entfernt. 0,001—0,1% Mg können bestimmt werden. — *Ausführung.* 0,01—0,1 g Einwaage (je nach Mg-Gehalt) werden in 2,0 ml Salpetersäure (1:1) durch Erwärmen gelöst. Ein unlöslicher Rückstand von C, SiO_2 oder WO_3 wird vernachlässigt. Nach Zugabe von 1 ml Eisennitratlösung [0,1 g reinstes Eisen in 5 ml HNO_3 (1:1) lösen, Stickstoffoxyde verkochen, auf 100 ml verdünnen] wird auf 40 ml verdünnt, mit Ammoniak gegen Kongopapier neutralisiert und 1 ml im Überschuß zugegeben. Nun erhitzt man auf 65—70° C (Ammoniakverluste vermeiden!) filtriert den Niederschlag ohne auszuwaschen ab und läßt gut ablaufen, wobei man das Filter zum Schluß etwas lüftet. Zum Filtrat gibt man 2 ml 5%ige Oxalsäurelösung und leitet 5 min Schwefelwasserstoff ein. Nach 5 min Wartezeit filtriert man wiederum ohne auszuwaschen ab, lüftet das Filter, damit die Lösung aus dem Filterhals ablaufen kann und kocht das Filtrat auf 20 ml ein. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml 4%ige frisch bereitete, filtrierte Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung zu, läßt den Niederschlag 10 min absitzen, filtriert und wäscht einmal aus. Das Filtrat verdünnt man auf 40 $\pm$ 2 ml, gibt 5,0 ml 50%ige Butylcellosolvelösung in Wasser, 10 ml Ammoniak und 20,0 ml frisch bereitete Oxinlösung (3 g Oxin in 100 ml Chloroform) zu und schüttelt heftig 1 min lang. Nach Phasentrennung filtriert man den Chloroformextrakt in eine 10 mm-Küvette und bestimmt die Absorption gegen Chloroform als Blindwert bei 400 mμ. Die Eichkurve stellt man mit Mg-Testlösung (0 –80 μg) auf. Beleganalysen zeigen eine gute Übereinstimmung mit Werten, die nach anderen Methoden gefunden wurden. H. Pohl

Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff, insbesondere im Tantalcarbid wird von V. I. Smirnova und B. F. Ormont[2] beschrieben. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wägungen auf der gewöhnlichen analytischen Waage ausgeführt werden; die für die Titration benötigten Mengen $Ba(OH)_2$-Lösung werden nicht gemessen, sondern mit Hilfe einer Mikrowägebürette[3] gewogen. Besondere Sorgfalt wird auf das Absorptionsgefäß für CO_2 gelegt; es ist ein Apparat

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1778 —1780 (1954). Bell Telephone Labs., Murray Hill, N.J. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 359—363 (1954) [Russisch]. Karpov-Inst., Moskau.

[3] Ormont, B., diese Z. **75**, 209 (1928).

mit mehreren „Böden" (Tellern). Das Austreiben des Kohlendioxyds erfordert auch große Sorgfalt. Die Titrationen erfolgen in Sauerstoff- oder Argonatmosphäre. Bei der Rücktitration ist darauf zu achten, daß die mit Phenolphthalein gefärbte Lösung nicht von der einfließenden Salzsäure entfärbt, also kein $BaCO_3$ durch HCl gelöst wird. Die übrigen Operationen (Verbrennung) unterscheiden sich nicht von den üblichen; die Sauerstoffmenge (für die Verbrennung) wird auf etwa die 4fache Menge des zu erwartenden Kohlendioxyds eingestellt. — *Bestimmung von freiem Kohlenstoff im Tantalcarbid.* 50—30 mg $TaC_{0,38\ 0,92}$ werden im Pt-Tiegel (8 ml Inhalt) mit 0,5 ml Wasser benetzt, sodann mit 1 ml einer Mischung von Flußsäure und Salpetersäure (1 + 5) 15 min auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird fast bis zum Rande mit dest. Wasser verdünnt, der freie Kohlenstoff wird auf ein Quarzfilter abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen. Bei der geringen HF-Konzentration bleibt das Quarzfilter intakt, der Graphit ungelöst. Er wird zusammen mit dem Filter im Röhrenofen verbrannt, das entwickelte CO_2 in 0,2 n $Ba(OH)_2$-Lösung aufgefangen und wie oben angegeben titriert. Die Ergebnisse sind (ohne Mikrowaage) hinreichend genau. A. VON WILPERT

Eisen, Stahl. *Über Mikroanalysen als wichtigem Forschungsmittel der Stahlentwicklung* berichtet W. KOCH[1] im Rahmen eines Vortrages an Hand zahlreicher Abbildungen. Nach Erläuterung der metallographischen Gefügeuntersuchung eines Stahls behandelt der Verf. eingehend die verschiedenen Verfahren zur Isolierung einzelner Gefügebestandteile. Da meist nur wenige Milligramm der verschiedenen Phasen freigelegt werden können, erfolgt ihre chemische Untersuchung ausschließlich mikroanalytisch, Struktur und Form werden daneben röntgenographisch, mikroskopisch oder übermikroskopisch festgestellt. Die chemische Mikroanalyse, die oft eine ganze Reihe von Legierungsbestandteilen erfassen muß, erfolgt spektrochemisch, photometrisch und titrimetrisch. Die dazu dienenden Verfahren sind zum großen Teil vom Verf. selbst entwickelt worden. Sie werden bereits in großem Umfang zur Verfolgung metallurgischer Reaktionen und zur Entwicklung neuer Werkstoffe benutzt. A. KURTENACKER

Zur *Untersuchung der Fehler bei der chemischen Analyse von Stahl- und Gußeisensorten* entwickelt A. B. ŠAEVIČ[2] zunächst Überlegungen allgemeiner Art. Um die zufälligen von den systematischen Fehlern zu trennen, müßten die statistisch bearbeiteten Daten, die zur Untersuchung der zufälligen Fehler dienen, von systematischen frei sein; desgleichen müßte das Material zur Erforschung der systematischen Fehler von zufälligen frei sein; endlich müßten Standardproben von fester, genau bekannter chemischer Zusammensetzung vorliegen. In der Praxis sind solche reinen Trennungen nicht durchführbar, besonders hinsichtlich der zufälligen Fehler, da bekanntlich stark abweichende Einzelergebnisse nicht mit zur Berechnung des Mittelwertes hinzugezogen werden. Verf. umgeht diese Schwierigkeiten, indem er eine große Zahl von Analysen des „Labors der geeichten Proben" durcharbeitet (insgesamt 6000 Messungen) und zunächst die Mittelwerte der Analysen bestimmter Standardproben für jeden einzelnen Analytiker, sodann für jedes an den Analysen beteiligte Labor ermittelt, insgesamt 1200 Mittelwerte. Es ergab sich, daß die Mittelwerte nicht nur der einzelnen Analytiker, sondern auch der ganzen Laboratorien beträchtliche Abweichungen vom Gesamtmittelwert aufwiesen, die somit mit zu den „systematischen" Fehlern zu zählen sind. Beide Fehler-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 760—781. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 373—376 (1954) [Russisch]. Uraler Inst. Schwarzmetalle, Swerdlowsk.

arten zeigen dann Abweichungen von derselben Größenordnung. Während jedoch die zufälligen Fehler durch eine größere Anzahl von Bestimmungen sich fast ausschließen lassen, bleiben die systematischen in etwa derselben Höhe bestehen. Deren Beseitigung (von größter Wichtigkeit) wäre durch Einführen einheitlicher Standards am wirksamsten zu bewerkstelligen. A. von Wilpert

Zur Bestimmung von Magnesiummengen in der Größenordnung von 0,01% im Eisen schlagen G. Graue, R. Marotz und A. Zöhler[1] vor, nach Ausfällung der Schwermetalle mit Ammoniumsulfid und der Adsorption restlicher Spuren an Zirkonhydroxyd, Magnesium in Gegenwart von Calcium als Oxinat zu fällen und nach erneuter Lösung mit Titangelb zu photometrieren. In Stahl und Gußeisen vorkommende Elemente wie z. B. C, Si, Mn, P, S, Cr, Cu, V, Co stören nicht. Lediglich bei Vorhandensein von Nickel muß eine etwas andere Eichkurve verwendet werden, was übrigens auch der Fall ist, wenn der Bereich von 1—10 μg Mg/10 ml nicht eingehalten wird. Der Zeitbedarf dieser Methode, deren Genauigkeit bei 1 μg Mg/10 ml Endfiltrat mit $\pm$ 3% angegeben wird, beträgt 7—8 Std. Wird die Mg-Bestimmung spektralanalytisch durchgeführt, so muß man, wenn nicht gerade Seigerungsvorgänge festgehalten werden sollen, mit gelösten Proben arbeiten. Der relative Fehler beträgt bei einer Aufnahme $\pm$ 8—10%, bei 3 Aufnahmen (erforderlich 90 min) weniger als $\pm$ 5%. — *Arbeitsvorschrift für die photometrische Mg-Bestimmung.* Man löst 1 g Gußeisen oder Stahl mit 20 ml Salzsäure (1,19), oxydiert mit 2 ml Salpetersäure, dampft ein, nimmt mit 10 ml Salzsäure auf, filtriert nun in einen 500 ml-Meßkolben und wäscht mit Salzsäure (1 + 9). Das Filtrat wird mit 25 ml 20%iger Ammoniumchloridlösung versetzt, und mit 20 ml konz. Ammoniaklösung ammoniakalisch gemacht. Nach Zusatz von 20 ml Ammoniumpolysulfidlösung wird unter Umschwenken kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, filtriert, dampft 100 ml Filtrat auf 30—40 ml ein, säuert mit 3—4 Tropfen Salzsäure (1,19) an, gibt 10 ml 2%ige Zirkonylchloridlösung, 2 ml konz. Wasserstoffperoxydlösung und 5 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung zu und kocht solange, bis gerade noch Ammoniakgeruch bemerkbar ist. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und versetzt das 100—120 ml betragende, ausgekühlte Filtrat mit 2 ml 4%iger $CaCl_2$-Lösung, 7 ml konz. Ammoniaklösung und fällt mit 5 ml Oxinlösung (4 g 8-Oxychinolin in 20 ml Eisessig gelöst, auf 100 ml aufgefüllt). Nach 5 min Umschwenken läßt man 10 min absitzen, filtriert, spült den Niederschlag mit Ammoniumhydroxydlösung (1 + 9) auf das Filter und verascht im Porzellantiegel. Den Rückstand feuchtet man an, gibt 1 ml Salzsäure (1,19) zu und dampft zur Trockne. Anschließend löst man mit 3 ml Salzsäure (1 + 9) und Wasser, läßt 5 min warm stehen, gibt 2 ml n Natronlauge zu, läßt erneut 5 min warm stehen, spült dann in einen 200 ml-Meßkolben und füllt auf. (Andere Proben dürfen in dieser Zeit nicht im Abzug eindampfen.) 10 ml versetzt man mit 1 ml Glycerinlösung (50 ml reinst auf 100 ml), 2 ml frisch hergestellter Titangelblösung (25 mg/100 ml H_2O), schüttelt, gibt 1 ml NaOH/KCN-Lösung (40 g NaOH + 1 g KCN in 100 ml H_2O gelöst) zu, schüttelt 25mal um, wartet 5 min und photometriert in einer 40 ml-Küvette (Eppendorf-Photometer, Hg-Filter 546) gegen die Blindprobe, die mit Mg-freiem Gußeisen oder mit $FeCl_3$ (Merck) angesetzt wurde und während des gesamten Ganges mitlief. Der Gehalt an Mg wird einer entsprechend hergestellten Eichkurve entnommen. — *Arbeitsvorschrift zur spektralanalytischen Mg-Bestimmung.* Die Kohleelektroden (0,5 mm ⌀, 15 mm lang, Abstand 2 mm, Zwischenbildung 3000 AE) des Spektrographen Fuess 110 C/II (Spaltbreite 0,020 mm, Kollimatoröffnung 20, Anregung: F.F. 10 = 6500 pF, 0,8 mH, Trafo 4) werden 1 min saubergefunkt, dann mit einer Platinöse 5 gleichmäßige Tropfen der zu untersuchenden

[1] Angew. Chem. 67, 123–126 (1955). Hüttenwerke Phoenix AG, Duisburg.

Lösung aufgetragen. Nach 1 min Trockenzeit wird 1 min vorgefunkt und 40 sec belichtet, dann noch einmal 5 Tropfen aufgetragen und wie vorher abgefunkt. (Für die nächsten Aufnahmen neue Kohlen benutzen.) Zur Auswertung der Spektren wird mit Hilfe eines Stufenfilters die Schwärzungskurve der Platte für den entsprechenden Spektralbereich festgelegt und über diese Kurve der $\log \frac{\text{Intens. Mg}}{\text{Intens Fe}}$ (Eisen-Bezugslinie Fe 2788, Magnesiumlinie Mg 2802) festgelegt. Die Eichung erfolgt für Mg-Gehalte von 0,15—0,01%, kleinere Gehalte können nach naßchemischer Anreicherung bestimmt werden. Unterschiedliche Nickelgehalte haben auf das Intensitätsverhältnis keinen Einfluß. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 2 g Armco- oder Gußeisen in 30 ml Salzsäure (1,19) gelöst, mit 2 ml Salpetersäure oxydiert, zur Trockne eingedampft, mit 30 ml Salzsäure (1,19) aufgenommen, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, 0,02, 0,04, 0,06 und 0,10% Mg zugesetzt und die auf Volumen gebrachten Lösungen spektralanalytisch untersucht.

H. Schmidt, Wiesbaden

Ein photometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung kleiner Bleigehalte (0 bis 0,5%) in Stahl, Gußeisen und Legierungen nach G. H. Bush[1] beruht auf der Messung der Absorption von kolloidem Bleisulfid in alkalischer Lösung mit dem Spekker-Photometer (Ilford-601-Violettfilter; 4 cm-Küvette) gegen Wasser (1 cm-Küvette). Der mittlere relative Fehler beträgt ± 2%. Bevor nach Auflösen der Stahlprobe in verdünnter Salzsäure die braune Färbung, die 15—20 min stabil ist, durch Zusatz von Natriumsulfidlösung entwickelt wird, muß das störende Eisen, dessen Ausfällung in alkalischer Lösung durch Natriumcitratzusatz verhindert wird, durch Komplexbildung quantitativ als Hexacyanoferrat (II) gebunden werden. Da geringe Mengen von Fe^{III}-Salzen Farbschwankungen hervorrufen und die Anwendung von Reduktionsmitteln unbefriedigende Werte ergibt, wird die Oxydation des Eisens durch Schaffung einer CO_2-Atmosphäre mit Hilfe eines Contat-Göckel-Ventils verhindert. Legierungselemente stören nicht. Wolfram bleibt ungelöst und wird als schwarzer Niederschlag abfiltriert. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probe werden in einem 100 ml-Kolben mit Salzsäure (1:1) versetzt. Der Kolben wird mit dem Contat-Göckel-Ventil, in dem sich eine Mischung von 15 ml 25%iger Natriumcitrat- und 15 ml 12,5%iger Natriumcarbonatlösung befindet, verschlossen. Man erhitzt vorsichtig bis zur Lösung der Probe, läßt nach kurzem Sieden abkühlen, wobei durch den entstehenden Unterdruck Ventillösung in den Kolben fließt und stürmische CO_2-Entwicklung hervorruft. Sobald der Inhalt des Ventils in den Kolben geflossen ist, setzt man sofort 15 ml 20%ige Kaliumcyanidlösung zu, läßt 5 min stehen und erwärmt auf 85—90° C. Eine etwa auftretende schwache Gelbfärbung (PbS), bewirkt durch geringe Mengen Schwefelwasserstoff, entfernt man durch Zugabe eines Tropfens 20%iger Wasserstoffperoxydlösung. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, aufgefüllt und in zwei gleiche Teile geteilt. Lösung A versetzt man mit 5 ml 10%iger Natriumdithionitlösung, wodurch eine nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd entstehende braune Trübung beseitigt wird, und Lösung B mit 10 ml 10%iger Natriumsulfidlösung. Von beiden Lösungen wird nach Auffüllen auf 100 ml die Absorption gemessen. Die Differenz, die bei gleichen Versuchsbedingungen proportional der Bleimenge ist, ergibt durch Vergleich mit den Differenzen von Standardproben den gesuchten Bleigehalt. H. Specker

Über eine neue Abtrennung von Titan aus titanlegierten Stählen mit anschließender spektrophotometrischer Bestimmung als Peroxytitankomplex berichten J. R.

[1] Analyst (London) **79**, 697–702 (1954). Armament Res. Establ., Fort Halstead, Sevenoaks, Kent (England).

Simmler, K. H. Roberts und S. M. Tuthill[1]. — *Ausführung.* 1,00 g Stahlspäne werden in 20 ml Salzsäure (1:1) gelöst und bis zur Kristallisation eingedampft. Es wird mit 10 ml Salzsäure (1:1) und 30 ml Wasser aufgenommen, aufgekocht, in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit 1%iger Salzsäure ausgewaschen. Filter und Niederschlag verascht man im Platintiegel, raucht die Kieselsäure mit Schwefelsäure-Flußsäure ab und schließt den Rückstand mit 1 g Kaliumhydrogensulfat auf. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze mit 15 ml Schwefelsäure (1:10) durch Erwärmen ausgelaugt, zum Filtrat im Meßkolben gegeben, abgekühlt und aufgefüllt. Man vermischt eine 10 ml-Abnahme und als Blindversuch 10 ml 1 n Salzsäure in 15 ml Zentrifugengläsern mit 1,0 ml 1%iger Zirkoniumlösung (2,78 g Zirkoniumsulfat in 100 ml 20%iger Salzsäure), gibt 1,0 ml 20%ige Arsensäurelösung zu, läßt nach dem Durchmischen zum Absetzen 3 min stehen und zentrifugiert danach. Die überstehende Flüssigkeit gießt man in andere Zentrifugengläser ab, fügt nochmals 1,0 ml Zirkoniumlösung zu und behandelt wie beschrieben. Zu jedem Niederschlag in den Gläsern fügt man 10 ml Waschlösung (1 ml 20%ige Arsensäurelösung mit 10%iger Salzsäure auf 100 ml verdünnen), schüttelt gut um, zentrifugiert und dekantiert. Die Niederschläge löst man nun einzeln in 2,5 ml 10%iger Schwefelsäure und spült mit 10%iger Schwefelsäure in 25 ml-Meßkolben über. Nach dem Kühlen und Auffüllen wird ein Teil der Lösung in eine 10 mm-Küvette gegeben, 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt und gegen den Blindansatz bei 410 mμ gemessen. Die Eichkurve stellt man unter den gleichen Bedingungen auf, sie reicht von 0,25—1,0 mg Ti/25 ml. 10 mg Mo bzw. V stören die Bestimmung nicht. Beleganalysen von legierten und hochlegierten Stählen mit Titangehalten 0,01—1% zeigten gute Reproduzierbarkeit. H. Pohl

Maßanalytische Methoden zur Bestimmung von Chrom und Vanadium in wolframhaltigen Schnelldrehstählen beschreibt B. E. Jaboulay[2]. Es sind Modifikationen bekannter Verfahren. I. 0,5 g der Probe werden mit 5 ml Schwefelsäure und 25 ml Wasser unter Zusatz von 1 ml Salpetersäure heiß gelöst, dann wird 3%ige $KMnO_4$-Lösung zugetropft bis ein Niederschlag von MnO_2 bleibt. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser durch Asbestfilter filtriert, mit 10 ml Phosphorsäure (3:7) versetzt und das entstandene Cr^{VI} mit Eisen(II)-sulfat- und 0,1 n Permanganatlösung titriert. Ein gleiches Volumen der Eisensulfatlösung wird ebenfall titriert, aus der Differenz minus 0,3 ml ergibt sich das Chrom. — Um Vanadin zu bestimmen, gibt man zu dieser Lösung 4 Tropfen einer 0,4%igen Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat und titriert mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung bis die Farbe verschwindet. — II. Man kann 0,5 g Probe auch in 40 ml eines Gemisches aus Überchlorsäure (500 ml), Phosphorsäure (170 ml), Salpetersäure (30 ml) und Wasser (300 ml) lösen unter Erhitzen bis weiße Nebel von $HClO_4$ entweichen. Dann kocht man zur Reduktion von Mangan mit 150 ml Salzsäure (1:1000) 2—3 min lang, kühlt ab und versetzt mit einer gemessenen überschüssigen Menge 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung, um Chrom und Vanadium zu reduzieren. Anschließend wird der Fe^{II}-Überschuß mit Permanganat zurücktitriert. — Um Vanadium zu ermitteln, versetzt man mit 10 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung, kocht 5 min, verdünnt mit 100 ml H_2O und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Dann gibt man 5 Tropfen 0,4%ige Bariumdiphenylaminsulfonatlösung hinzu und titriert mit 0,1 oder 0,05 n $FeSO_4$-Lösung.

G. Denk

Ein Verfahren zum Abfunken dünner folienförmiger Proben zur spektrographischen Analyse, angewandt auf die Bestimmung von Mangan und Niob in rostfreiem Stahl

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1902—1904 (1954). Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo. (USA).

[2] Chim. analytique **37**, 97—99 (1955).

beschreiben F. P. Landis und L. P. Pepkowitz[1]. Die Verff. beobachteten beim Abfunken dünner Schichten eine so starke Erwärmung, daß dadurch erhebliche Fehler bei der spektrochemischen Bestimmung von Mn und Nb verursacht wurden. Sie vermeiden diese nunmehr dadurch, daß sie die dünnen Bleche von der nicht angefunkten Seite her während des Funkenüberganges mit Helium kühlen. Das Gas passiert hierzu ein Eisbad und strömt dann mit bis zu 28 l/min hinter der Abfunkstelle vorbei. In einer Tabelle wird die Veränderung der beobachteten Analysenwerte für Mn und Nb durch die Kühlung mitgeteilt, die mit verstärktem Kühlstrom abzunehmen scheinen. J. van Calker

Geringe Zinkmengen in Gesteinen, Böden und technischen Produkten isolieren W. Geilmann und R. Neeb[2] durch *Sublimation im Wasserstoffstrom* und führen in dem entstehenden Zinkspiegel die *Bestimmung polarographisch* oder *colorimetrisch* durch. — *Ausführung.* Man bringt die notwendige Probenmenge (0,1—10 g je nach Zn-Gehalt) in ein unglasiertes Verbrennungsschiffchen (glasierte sind wegen des Zinkgehaltes der Glasur ungeeignet), das vorher im Wasserstoffstrom entzinkt worden ist. Das Schiffchen wird hierauf in ein 18 cm langes Quarzrohr von 20 mm ⌀ eingeführt, das an seinem anderen Ende zu einer 15—20 cm langen Capillare von am Ansatz 3—4 mm, am Ende 1,5—2 mm Weite ausgezogen ist. Nun leitet man bei 1000—1150° C einen über Schwefelsäure und P_2O_5 getrockneten Wasserstoffstrom über die Probe, wobei ein vor dem Schiffchen im Rohre befindlicher Strömungskörper aus Quarz eine Rückdiffusion des Zinks verhindert. Beim Austritt aus dem Ofen sammelt sich das Metall als Spiegel in der Capillare. Nach ungefähr 1 Std ist die Reduktion beendet. Liegt das Zink nicht als ZnO, sondern in Form von Spinell, Silicat oder dergleichen vor, so ist ein Zuschlag eines Gemisches gleicher Teile von Kohle und MgO notwendig, um eine völlige Verdampfung des Zink zu gewährleisten. — Nach Beendigung der Reduktion löst man den *Zinkspiegel* in einigen Tropfen heißer Salzsäure (1:1), und 3—4 Tropfen Perhydrol. Bleihaltige Metallspiegel lösen sich besser in Salpetersäure, die man dann mit Salzsäure abraucht. Hier verwendet man statt Perhydrol Wasser. — Die *polarographische Bestimmung* erfolgt in einem in Original gezeichneten Gefäß in einer Elektrolytlösung, die 8 g NH_4Cl, 1 g $(NH_4)_2CO_3$, 14 g Seignettesalz, 5 ml gesättigte Na_2SO_3-Lösung und 5 mg Gelatine in 100 ml 0,5 n Ammoniak enthält. — Die *colorimetrische Bestimmung* erfolgt nach dem Dithizonverfahren von H. Fischer und G. Leopoldi[3]. — Das Verfahren liefert bei der Analyse von *Tonerdehydrat, Bauxit, Boden, Flugstaub, Reinstaluminium, Gesteinen und Silicaten* bei Zinkgehalten von 0,04—0,0006% auch in Anwesenheit von Pb, Bi, Cd, Ag, Tl, Te, Sn, Sb und Ga sehr gute Resultate, wobei die colorimetrische Auswertung etwas umständlicher als die polarographische, dafür aber etwas sicherer ist. — Die Originalarbeit enthält eingehende Arbeitsvorschriften für die verschiedenen zu untersuchenden Materialien. H. Kurtenacker

Über die Anwendung des vorstehenden Verfahrens in der Bodenanalyse berichten W. Geilmann und R. Neeb[4]. — 2 bis 5 g Boden werden wie angegeben im Wasserstoffstrom in einem zur Capillare ausgezogenen Quarzrohr auf 1000 bis 1100° C erhitzt, wobei vorhandenes Zink begleitet von Wismut, Blei, Zinn u. a. an der Quarzrohrwand als Metallspiegel sublimiert. Nach Auflösen des Metallspiegels mit einigen Tropfen reiner Salzsäure (1:1) und etwas Perhydrol und nach

[1] Analyt. Chemistry **27**, 141—142 (1955). General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA).

[2] Angew. Chem. **67**, 26—31 (1955). Univ. Mainz.

[3] Diese Z. **107**, 241 (1936).

[4] Z. Pflanzenernähr., Dung., Bodenkunde **67**, 38—47 (1954).

Eindampfen der gewonnenen Lösung auf dem Wasserbade wird Zink polarographisch oder colorimetrisch in der früher angegebenen Weise bestimmt. Stark humose Böden, sowie sulfidhaltige Tone und Schlamme machen vor der Sublimation ein Glühen und Rösten unter Luft- oder besser Sauerstoffzutritt bei 700—900° C erforderlich. Das Verfahren ist für Serienbestimmungen in der Bodenanalyse mit ausreichender Genauigkeit brauchbar, sofern keine Zinksilicate oder zinkhaltige Spinelle vorliegen, in denen das Zink schwer verdampfbar ist. W. Grütz

Zur Bestimmung des Bors in Silicaten nach einer Ionenaustauschtrennung gibt H. Kramer[1] eine ausführliche Vorschrift, die im wesentlichen auf dem Verfahren von J. R. Martin und J. R. Hayes[2] fußt. Das Bor wird entweder durch einen Säureaufschluß oder durch eine Schmelze in Lösung gebracht, von anwesenden Kationen durch einen Kationenaustauscher (Amberlite IR 120-H) getrennt und titrimetrisch bei Gegenwart von Mannit bestimmt. — *Säureaufschluß.* Eine Probe mit 10—20 mg B_2O_3 wird mit 30 ml Salzsäure (5 + 25) 20—25 min lang unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wird noch heiß filtriert, und das Filter wird mit Wasser ausgewaschen, bis etwa 50 ml Filtrat und Waschwasser gesammelt sind. — *Schmelzaufschluß.* Eine Probe von nicht mehr als 1 g mit 10—20 mg B_2O_3 wird in einem Platintiegel mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonat in bekannter Weise geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser und konzentrierter Salzsäure (1 ml Überschuß) zersetzt. Die Lösung wird wie beim Säureaufschluß behandelt. — *Borbestimmung.* Die jeweils bei den Aufschlüssen erhaltene Lösung wird mit 20%iger Natronlauge bis zum Auftreten eines Niederschlages und danach mit Salzsäure bis zur Auflösung dieses Niederschlages versetzt. Die Lösung soll jetzt gegen Lackmuspapier gerade sauer reagieren. Sie wird in üblicher Weise durch eine Austauschersäule gegeben. Die durchgeflossene Lösung wird mit 20%iger Natronlauge unter Benutzung von Methylrot alkalisch gemacht und mit konzentrierter Salzsäure eben angesäuert. Nach dem Auskochen von Kohlendioxyd und Abkühlen wird die Lösung potentiometrisch mit 0,05 n Natronlauge auf $p_H = 7$ eingestellt. Nach Zusatz von 40 g Mannit wird aus einer Mikrobürette schnell mit 0,05 n Natronlauge potentiometrisch bis $p_H = 7$ titriert. Bei kleinen Bormengen wird colorimetrisch gearbeitet. Eine Blindbestimmung mit den Reagentien ist zu berücksichtigen. Etwa anwesendes Zinn muß vor der Austauschertrennung durch Fällung mit Zink entfernt werden. Das hier beschriebene einfache und zeitsparende Verfahren liefert gute Werte.

R. Klement

Eine Bestimmungsmethode von Borsäure in Gläsern und Emaillen, bei der nicht destilliert werden muß, beschreiben E. Eipeltauer und G. Jangg[3]. Kieselsäure wird bei p_H 8 mit $BaCl_2$ abgeschieden, wobei auch gleichzeitig alle störenden Metalle ausfallen. Ein geringer Rest von Kieselsäure, der noch in Lösung bleibt, beeinflußt die Borsäuretitration, die im Filtrat vorgenommen wird, nicht wesentlich. Die Analyse kann in 3 Std durchgeführt werden, die Genauigkeit beträgt 1—2%. — *Ausführung.* Man schließt 0,2—0,5 g des Glases mit Soda auf, laugt den Schmelzkuchen mit Wasser aus. macht die Lösung schwach salzsauer und vertreibt durch Kochen die Hauptmenge des Kohlendioxyds. Dann setzt man 10 ml 20%ige Bariumchloridlösung hinzu und läßt solange 2 n Natronlauge zutropfen, bis Phenolphthalein umschlägt. Man löst den Niederschlag nach der Filtration in wenig warmer Salzsäure (1:3) und wiederholt die Fällung. In den vereinigten Filtraten, deren Volumen < 150 ml sein soll, kann die Borsäure nach der üblichen Methode titriert werden. G. Denk

[1] Analyt. Chemistry **27**, 144—145 (1955). Geol. Survey, Claremont, Calif. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 182 (1952); vgl. diese Z. **137**, 372 (1953).
[3] Österr. Chemiker-Ztg. **56**, 97—99 (1955). Techn. Hochsch. Wien.

Die Bestimmung von Aluminium in Silicaten (Gesteinen, feuerfesten Materialien) wird von G. W. C. Milner und J. L. Woodhead[1] wie folgt durchgeführt. Zum Aufschluß wird die zu analysierende Probe entweder mit Natriumperoxyd bei 450 bis 500° C gesintert, oder bei Gehalten unter 5% Aluminium zuerst mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure abgeraucht und anschließend mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Störende Elemente wie Eisen, Zirkonium, Titan und Thorium werden mit Kupferron extrahiert. Von weiteren Begleitsubstanzen wie z. B. Siliciumdioxyd, Natrium, Calcium, Magnesium und Phosphat ($Al_2O_3 : P_2O_5 = 250:1$ bis 4:1) wird Aluminium als Benzoat abgetrennt und der Gehalt an Aluminium volumetrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure bestimmt. — *Kupferronlösung.* Man löst 10 g Kupferron in etwa 250 ml kaltem Wasser, filtriert, versetzt das Filtrat in einem Scheidetrichter bis zur vollständigen Ausfällung des sauren Kupferronsalzes mit Salzsäure (1:1) und schüttelt sofort mit 400 ml Chloroform bis zur Lösung des Salzes. Die organische Lösung wird abgetrennt. Sie soll möglichst bald verbraucht werden. Notfalls kann sie im Eisbad aufbewahrt werden. — *Arbeitsvorschrift. Für Proben mit einem Aluminiumgehalt über 5%:* 100 mg der feingepulverten und bei 110° C getrockneten Probe werden in einem Pt-Tiegel mit 2 g Natriumperoxyd 30—45 min auf 450—500° C erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird in warmem Wasser gelöst und die Lösung (100 ml) in einem Becherglas mit Salzsäure (1:1) gegen Lackmus neutralisiert. Man spült den Tiegel noch mit Salzsäure (1,16) aus, leitet dann in die vereinigten Lösungen SO_2 ein, um etwa vorliegende Titanperoxydkomplexe zu zerstören, verkocht den SO_2-Überschuß und reoxydiert Eisen durch wenig Salpetersäure (1,42). Nach dem Verkochen der Stickstoffoxyde kühlt man im Eisbad. Hierauf schüttelt man in einem 250 ml-Scheidetrichter mit 20 ml Kupferronlösung in Chloroform aus, zieht die organische Schicht in ein Becherglas ab und wäscht mit 5 ml Chloroform nach. Ändert sich bei der Wiederholung der Extraktion mit weiteren 20 ml Kupferronlösung die Farbe der organischen Schicht nicht, so war bereits die 1. Extraktion ausreichend, bei Farbänderung wird erneut extrahiert. Anschließend wird zweimal mit je 20 ml reinem Chloroform extrahiert und jeweils mit 5 ml Chloroform nachgewaschen. Aus der wäßrigen Lösung werden die Chloroformreste durch Kochen entfernt. Man verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 200 ml, fügt 1 ml 90%ige Thioglykolsäure zu und fällt Aluminiumbenzoat durch Zusatz von 15 ml einer heißen Lösung, enthaltend 1 g Ammoniumchlorid, 2 g Ammoniumacetat und 3 g Ammoniumbenzoat und tropfenweise Zugabe von Ammoniumhydroxyd (1:1), bis gerade ein permanenter weißer Niederschlag auftritt. Dann kocht man 2 min, bringt mit Ammoniumhydroxydlösung (1:4) und p_H-Papier auf p_H 4, kocht wieder 2 min, läßt 30 min warm stehen und filtriert. Der Niederschlag wird mit heißer Ammoniumbenzoatwaschlösung (1 l enthält 10 g Ammoniumbenzoat und 20 ml Eisessig) gewaschen und anschließend mit 20 ml heißer Salzsäure (1:1) und heißem Wasser vom Filter gelöst. Zu den vereinigten Lösungen (Gesamtvolumen etwa 100 ml) gibt man solange 0,1 m gegen Eisen standardisierte Komplexonlösung, bis etwa ein 10%iger Reagensüberschuß vorliegt, dann soviel Ammoniumhydroxydlösung (1:1), daß die Lösung gegen Methylrot gerade alkalisch ist. Nach 2minutigem Kochen läßt man abkühlen, gibt 3 g Ammoniumacetat zu, stellt mit einem p_H-Meßgerät durch Zugabe von Ammoniumhydroxydlösung oder Essigsäure auf p_H-Wert 6,5 ein, gibt etwa 0,2 g Salicylsäure zu und titriert den Reagensüberschuß mit 0,1 m $FeCl_3$-Lösung zurück, bis die braune Eisensalicylatfarbe gerade bestehen bleibt. Für Lösungen mit Aluminiumgehalten unter 30 mg werden 0,02 m Komplexon- und Eisenstandardlösung verwendet. — *Arbeitsvorschrift für Proben mit Aluminiumgehalten unter 5%.* 500 mg der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 127—137 (1955). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

feingepulverten, bei 110° C getrockneten Probe werden in einem Platintiegel mit etwas Wasser angefeuchtet und mit 5 Tr. Schwefelsäure (1,84) und 10 ml Fluorwasserstoffsäure (40%) abgeraucht. Das Abrauchen wird wiederholt, die Temperatur dann allmählich auf 1000° C gesteigert. Nach 5 min Glühen bei dieser Temperatur wird abgekühlt und dann eine Kaliumhydrogensulfatschmelze (1 g) durchgeführt. Die Schmelze wird in 30 ml Salzsäure (1:2) gelöst, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und durch Zugabe von ein paar Tropfen Salpetersäure (1,42) das Eisen reoxydiert. Die im Eisbad abgekühlte Lösung wird dann wie oben beschrieben weiter verarbeitet (Kupferronextraktion usw.). H. Schmidt, Wiesbaden

Über eine neue photometrische Methode zur Bestimmung sehr kleiner Vanadin-Gehalte in Gesteinen mit Formaldoxim berichtet M. Tanaka[1]. Der Einfluß des Reagensüberschusses, der Temperatur und verschiedener Begleitsubstanzen auf die Färbung wurde untersucht. Mehr als 1 g Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumbromid, Natriumfluorid, Kaliumnitrat, Ammoniumthiocyanat, Formiat, Acetat, Oxalat, Cd und Zn, - 0,1 bis 1 g Tartrat, Phosphat, Hydrazin, Silicofluorid, Cyanid, - 10 bis 100 mg Citrat, Molybdat, Wolframat und Kupfercyankomplex, - 0,1 bis 1 mg Titan- und Chrom-Weinsäurekomplex stören in 100 ml Lösung nicht, während etwa 0,1 mg Fe, Mn, Co und Ni stören und daher abgetrennt werden müssen. Dies geschieht nach dem von N. A. Talvitie[2] angegebenen Verfahren durch Ausschütteln der Oxinate mit $CHCl_3$ bei p_H 4,0 und 9,4. Beleganalysen zeigen bei Gehalten von etwa 20—30 μg V einen absoluten Fehler von $\sim$ 0,5 μg. — *Ausführung.* Die gepulverte Probe wird mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze ausgelaugt. Etwa vorhandenes Manganat wird durch Wasserstoffperoxyd zerstört und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird mit 4 n Schwefelsäure neutralisiert und mittels Acetat-Essigsäurepufferlösung auf p_H 4,0 eingestellt. Anschließend extrahiert man solange mit je 5 ml 0,1%iger Oxinlösung (in Chloroform) das Vanadin und Eisen, bis die organische Phase farblos bleibt. Zu den vereinigten Extrakten fügt man eine Ammoniumnitrat-Ammoniakpufferlösung (p_H 9,4) und schüttelt heftig 1 min lang. Durch Wiederholung dieses Vorganges geht alles Vanadin in die wäßrige Phase über[2]. Die vereinigten wäßrigen Extrakte dampft man auf dem Wasserbad zweimal zur Trockne, und zwar das erste Mal mit 1 ml Salpetersäure (D 1,4) + 5 mg Ammoniumpersulfat und zum zweiten Mal mit 2 ml 6 n Salzsäure, um den Persulfatüberschuß zu zerstören. Man löst den Rückstand in 5 ml 0,2 n Salzsäure, fügt 5 mg Natriumhydrogensulfit zu und kocht, bis alles Schwefeldioxyd vertrieben ist. (Vanadin wird zur vierwertigen Stufe reduziert.) Nach dem Abkühlen setzt man 2 ml Formaldoximlösung (siehe unten) zu und macht mit Ammoniak alkalisch, anschließend füllt man auf 10 ml auf und bestimmt die Absorption der gelben Lösung nach 15 min gegen einen Blindansatz bei 410 mμ. Die Eichkurve wird mit Vanadintestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0—5 μg V/ml das Lambert-Beersche Gesetz. Die Färbung ist über 24 Std konstant. Das Reagens wird durch Lösen von 2 g Hydroxylaminsulfat und 1 ml 40%iger Formalinlösung in 50 ml Wasser hergestellt und ist etwa 1 Jahr haltbar. H. Pohl

Die Berylliumbestimmung in Beryll und verwandten Mineralien beschreiben M. Sankar Das und V. T. Athavale[3]. Man fällt als $BeNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ in Gegenwart von Komplexon II, löst den Niederschlag in Perchlorsäure und titriert die freigesetzte Phosphorsäure mit Bismutylperchlorat. Die Genauigkeit beträgt

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 701—707. Univ. Nagoya (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 604 (1953); vgl. diese Z. **145**, 395 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 6—12 (1955). Atomic Energy Comm., Bombay (Indien).

$\pm$ 0,2%. Die Methode ist der von Huré u. Mitarb.[1] ähnlich. Ist Titan vorhanden, dann fügt man etwas Perhydrol vor der Fällung zu. — *Ausführung.* 0,5 g Mineral werden mit Soda aufgeschlossen, die Kieselsäure wird mit üblichen Methoden abgeschieden, nach Verdünnen auf 200 ml wird der p_H-Wert auf 5—5,5 gebracht, 10 ml einer 10%igen Komplexonlösung und 10 ml einer 20%igen $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung werden zugefügt, nachdem man mit 25 ml 2 n Ammoniumacetatlösung versetzt hat. Es wird dann $^1/_2$ Std auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert, gewaschen und der Niederschlag in 15 ml 6%iger Perchlorsäure gelöst. Man titriert nun mit 0,05 m $BiOClO_4$-Lösung unter Zusatz von 10 ml Indicatorlösung bis zur bleibenden orangegelben Färbung der Chloroformlösung. Die Indicatorlösung ist eine gesättigte Lösung von Diallyldithiocarbamidohydrazin in Chloroform. K. Brodersen

Ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen entwickeln W. M. Smit und S. Klinkhamer[2]. Das Verfahren beruht auf dem bekannten Prinzip, das vorliegende Uran zu U^{4+} zu reduzieren und nachfolgend zu UO_2^{2+} zu titrieren. Der gewöhnlich verwendete Jones-Reduktor liefert ein Gemisch von U^{3+} und U^{4+}, das durch Oxydation mit Luft leicht quantitativ in U^{4+} überführbar ist. Enthält die Lösung jedoch Fe^{2+}-Ionen, dann führt die Oxydation im Luftstrom durch deren katalytische Wirkung über das U^{4+} hinaus zu UO_2^{2+}. Diese Schwierigkeit läßt sich auch nicht durch die drastische Verminderung der Eisenkonzentration infolge Komplexbildung[3] beheben. Das neue Verfahren basiert auf Berechnungen der Beziehungen zwischen dem Redox-Potential E und dem p_H-Wert, deren graphische Darstellung auf Pourbaix[4] zurückgeht. Zunächst werden die Beziehungen zwischen U, Fe und H_2O ausführlich diskutiert mit genauer Angabe aller auftretenden Reaktionsgleichungen und der betreffenden E-p_H-Diagramme. Die p_H-Werte werden aus den Löslichkeitsprodukten der einzelnen Reaktionen und das jeweilige Oxydationspotential nach der Nernst-Gleichung $E = E_0 + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b}$ Volt berechnet (4 Tabellen). Mit den einmal bestimmten erforderlichen Konstanten lassen sich E-p_H-Diagramme für andere Konzentrationen leicht aufstellen. Jedoch gelten diese nur exakt, wenn die Konzentration des betrachteten Ions innerhalb der von E-p_H-Kurven eingeschlossenen Gebiete völlig konstant ist. In der analytischen Praxis, wo sich die Konzentrationen der Ionen laufend ändern, hilft man sich mit einer kleinen Umformung des Schaubilds. Bei einer erstrebten analytischen Genauigkeit von 0,1% kann eine Konzentrationsabweichung eines bestimmten Ions von weniger als 0,1% von der höchstmöglichen Konzentration vernachlässigt werden. Man braucht in dem Diagramm nur einige zusätzliche Linien einzuzeichnen, die den 0,1% Abweichung vom maximalen Betrag entsprechen („Begrenzungslinien"). Bei 2 untersuchten Ionen, außer H^+ oder OH^-, liegt das Gebiet, in dem feststellbare Reaktionen auftreten, zwischen 2 solchen Begrenzungslinien zu beiden Seiten der ursprünglichen Kurve. — Der Vorteil dieser Methode der erfolgreichen getrennten Bestimmung sowohl von U als von Fe in einer Lösung ohne vorherige Trennung wird an einem Beispiel gezeigt, bei dem 2 g einer Probe mit 20 Gew.-% Fe und 0,1% U in 150 ml verd. Schwefelsäure gelöst

[1] Huré, J., M. Kremer, F. le Berquier: Anal. chim. Acta **7**, 37 (1952); vgl. diese Z. **140**, 372 (1953).

[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 1009—1021 (1954). Univ. Utrecht (Holland).

[3] Hahn, R. B., and M. F. Kelley: Anal. chim. Acta **10**, 178 (1954); vgl. diese Z. **146**, 371 (1955).

[4] Pourbaix, M., u. Mitarb.: J. chem. Education **27**, 683 (1950).

werden, d. h. die Konzentration ist etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Gramm-Ion U bzw. $5 \cdot 10^{-2}$ Fe. Reduziert wird mit einem JONES-Reduktor aus amalgamiertem Zink (Redoxpotential —0,70 Volt). Das Schaubild zeigt sofort, daß hierbei ein Gemisch aus U^{3+} und U^{4+} entsteht, wenn $p_H < 1{,}7$ ist, ansonsten kann auch UO_2 ausfallen. Hierin muß erst alles Uran in das U^{4+}-Ion übergeführt werden. Da das Atomverhältnis Fe/U rund 1000 beträgt, sollte nach der Oxydation des U^{4+} zu UO_2^{2+} das Verhältnis $Fe^{3+}/Fe^{2+} < 10^{-6}$ sein, da sonst mehr als 0,1% der Lösung durch Oxydation des Fe^{2+} verbraucht werden. Aus einer Tabelle (s. Orig.) sieht man, daß dies nur möglich ist, wenn das Oxydationspotential der Lösung < 0,41 Volt ist, was einem p_H-Wert von 0,75 entspricht. Das bedeutet, daß eine zuverlässige Titration nur bei $1{,}7 > p_H > 0{,}75$ ausgeführt bzw. eine reduziert reine Uranlösung glatt mit einer Standard-Eisen(III)-Lösung $[NH_4Fe(SO_4)_2]$ titriert werden kann. — Es ist schwer, das Ende des Übergangs $U^{3+} \rightarrow U^{4+}$ bei der Oxydation mittels Luft in Gegenwart von Fe^{2+} zu erkennen. Das läßt sich durch potentiometrische oder Dead stop-Endpunktsanzeige elegant umgehen. Die letztere wird vorgezogen. Dabei wird die Luft als Oxydationsmittel durch die Maßlösung selbst ersetzt. Man kann diese Schwierigkeit auch so vermeiden, indem man einen Spezial-Cadmiumreduktor verwendet, der nur U^{4+} liefert[1]. Nach der Theorie des Dead stop sind die Reaktionen $U^{3+} \leftrightharpoons U^{4+} + e$ und $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ „reversibel" und $U^{4+} + 2\,H_2O \leftrightharpoons UO_2^{2+} + 4\,H^+ + 2\,e$ „irreversibel". Deshalb werden sowohl Anfangs- und Endpunkt beider Titrationen (U^{4+} und Fe^{2+}) einwandfrei angezeigt (Stromkurve). — *Apparatur.* 2 blanke Pt-Elektroden von je 1 cm^2 werden in die reduzierte Lösung getaucht und 100 mV Spannung angelegt. Der Strom wird mit einem Spiegelgalvanometer (höchste Empfindlichkeit $6 \cdot 10^{-8}$ A je Skalenteil) von 20 Ω innerem Widerstand gemessen. Das Volumen beträgt immer 150 ml, um konstantes mechanisches Rühren zu gewährleisten. Die experimentellen Ergebnisse (Tabelle) stimmen mit den Berechnungen sehr genau überein, obwohl dort Konzentrationen an Stelle von Aktivitäten benutzt werden. Das dürfte jedoch angesichts der Genauigkeit der anderen Daten erlaubt sein, zumal nur die Logarithmen der Konzentrationen auftreten. Selbst die großen Abweichungen in 2 aufgeführten Experimenten stimmen fast exakt mit den Berechnungen überein. Die Methode kann auch auf andere möglicherweise störende Ionen wie V, Cu oder Ti angewendet werden. H. SPECKER

Zur spektrophotometrischen Fluorbestimmung in Schlacken, Flugstaub und anderen Materialien empfiehlt L. BLOCH[2] das Verfahren von J. M. ICKEN und B. M. BLANK[3], bei welchem das Fluor durch Wasserdampfdestillation aus perchlorsaurer Lösung isoliert und im Destillat auf Grund der bleichenden Wirkung der Fluor-Ionen auf den Thoriumalizarinlack bestimmt wird. Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß bei der Destillation kleine Fluormengen im Rückstand verbleiben (in Flußspat wurden statt 84% F nur 82% gefunden). Man kann dem durch wiederholte Destillation oder besser durch Kreislaufdestillation begegnen[4]. Bei der photometrischen Bestimmung im Destillat ergeben sich innerhalb weniger Prozente reproduzierbare Fluorwerte für Gehalte von 50—350 μg F/50 ml.

H. KURTENACKER

Die Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Natrium in Aluminatlösungen aus dem BAYER-Prozeß der Bauxitextraktion geschieht nach H.

[1] BRICKER, C. E., and P. B. SWEETSER: Analyt. Chemistry **25**, 764 (1953); vgl. diese Z. **143**, 308 (1954).

[2] Chem. Weekbl. **1955**, 65—67 [Holländisch].

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1741 (1953); vgl. diese Z. **146**, 372 (1955).

[4] PIETZKA, G., u. P. EHRLICH: Angew. Chem. **65**, 131 (1953); vgl. diese Z. **141**, 149 (1954).

Shehyn[1] mit Hilfe des Ionenaustausches. Aus einem entsprechenden Anteil der Aluminatlösung wird das Aluminiumhydroxyd durch Kohlendioxyd gefällt. Bei der Behandlung der abfiltrierten Lösung mit einem Kationenaustauscher in der H-Form gelangen alle Säuren in den Durchlauf und können darin nach dem Verkochen des Kohlendioxydes titrimetrisch bestimmt werden. Diese Titration, korrigiert für die Na-Äquivalente für Sulfat und Chlorid, ist ein direktes Maß für das organisch gebundene Natrium. Fluorid, Phosphat und Silicat, die stören würden, werden schon bei der Fällung des Aluminiumhydroxydes durch Kohlendioxyd mitgefällt und entfernt. Molybdat wird durch den benutzten Austauscher reduziert und dadurch festgehalten. Das gleiche gilt für Vanadat, von dem etwa 60—80% reduziert und gebunden werden. Der kleine Rest, der in den Durchlauf geht, kann vernachlässigt werden, bzw. er wird dadurch kompensiert, daß ein kleiner Anteil der organischen Säuren an das ausgefällte Aluminiumhydroxyd adsorbiert wird. Sulfat wird als Bariumsulfat gravimetrisch ermittelt. Chlorid wird nach der Zerstörung von anwesendem Thiocyanat durch Wasserstoffperoxyd titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt. — Als *Austauscher* wird Amberlite IR-120-H in einer Schicht von 33 cm Höhe und 2,2 cm Durchmesser verwendet. — *Arbeitsvorschrift.* Aus 25 ml der auf das Zehnfache verdünnten Aluminatlösung wird durch Einleiten von CO_2 bei 80° C Aluminiumhydroxyd gefällt. Dieses wird auf einem mit 2 n Natronlauge und danach mit Wasser gewaschenen Filter abfiltriert und 4—6mal mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird bis auf etwa 35 ml eingedampft (I). Der Niederschlag wird mechanisch vom Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht und darin in 5 ml 1n Natronlauge und wenig heißem Wasser gelöst. Man verdünnt mit 75 ml Wasser und fällt wieder. Abfiltrieren, Auswaschen und Eindampfen des Filtrates (II) geschehen wie zuvor. Filtrat I wird auf die Säule gebracht, in der eine heftige CO_2-Entwicklung vor sich geht, während welcher der Hahn der Säule geschlossen bleibt. Nach Beendigung der Gasentwicklung läßt man die Lösung in die Austauscherschicht eindringen, schließt dann wieder den Hahn und läßt 5 min stehen. Danach wäscht man die Säule 8mal mit je 25 ml Wasser, die in 1 min durchlaufen können, und schüttelt dabei die Säule zur Entfernung der Gasblasen. Durchlauf und Waschwasser werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schliff nach Aufsetzen eines Kühlers 5 min lang kräftig gekocht, dann nach Abnehmen des Kühlers und Auflegen eines Uhrglases auf den Schliff des Kolbens abgekühlt. Die Lösung wird mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Von dem erhaltenen Laugeverbrauch werden 0,2 ml subtrahiert (Wert I). Die titrierte Lösung wird zur Bestimmung des Sulfates und Chlorides aufbewahrt. Filtrat II wird in einer frischen Säule analog wie I behandelt und vom Laugeverbrauch werden auch 0,2 ml abgezogen (Wert II). Die titrierte Lösung wird verworfen. Die titrierte Lösung I wird auf 250 ml aufgefüllt. In 100 ml wird das Sulfat in üblicher Weise gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt. In einem anderen aliquoten Teil von 100 ml wird das Chlorid bestimmt. Man fügt 12,5 ml 2 n Natronlauge und 10 ml Perhydrol (30%ig) hinzu, kocht 15 min, fügt noch 5 ml Perhydrol zu und kocht wieder 10 min. Danach wird mit Salpetersäure angesäuert und Silberchlorid ausgefällt und zur Wägung gebracht. — *Berechnungen.* Die Summe der Werte I und II, multipliziert mit 2,12, ergibt das Natriumcarbonatäquivalent aller titrierten Säuren in g/l. Unter Berücksichtigung der erwähnten aliquoten Teilungen entsprechen 100/250 der titrierten Lösung 1,0 ml der ursprünglichen Aluminatlösung, so daß jedes mg $BaSO_4$ und AgCl 1 g/l entspricht. Die Natriumsulfat- und -chloridwerte und ihre Natriumcarbonatäquivalente werden aus folgenden Ansätzen erhalten: mg $BaSO_4 \times 0{,}6086$ = g/l Na_2SO_4 und mg $BaSO_4 \times 0{,}4541$ = g/l Na_2CO_3; mg $AgCl \times 0{,}4078$ = g/l NaCl und

[1] Analyt. Chemistry 27, 61—62 (1955). Aluminium Labs., Ltd., Arvida, Que. (Canada).

mg AgCl × 0,370 = g/l Na_2CO_3; (Na_2CO_3-Äquivalente aller Säuren) − (Na_2CO_3-Äquivalente von Na_2SO_4 plus NaCl) = organischer Na_2CO_3-Gehalt in g/l. — Das beschriebene Verfahren ist anwendbar auf Lösungen mit 20—80 g $Al(OH)_3$ und 230—270 g Gesamtsoda je Liter. Bei anderen Mengen müssen andere Verhältnisse gewählt werden. Auf die Säule sollen nicht mehr als 0,6—0,7 g Natriumcarbonat gebracht werden. Lösungen mit geringem Gehalt an Aluminat müssen einen Zusatz davon erhalten, damit sicher alles Phosphat und Fluorid ausgefällt wird. — Die Reproduzierbarkeit ist zufriedenstellend und die Genauigkeit ist es schätzungsweise auch, mit einem kleinen konstanten negativen Fehler, der auf unvermeidliche kleine Verluste der organischen Säuren durch Adsorption an das ausgefällte Aluminiumhydroxyd zurückzuführen ist. — Ein Analytiker kann im Tage 5 Bestimmungen ausführen. R. Klement

Über die chemische Kontrolle der Puzzolanzemente berichtet zusammenfassend N. Fratini[1]. Die Bewertung gründet sich auf die chemische Aktivität der Puzzolane gegen den hydrolysierten Kalk der Klinkerbestandteile bzw. auf das Gleichgewicht, das sich zwischen Kalk und Alkali in der Lösung einstellt, die mit dem Zementgemisch, das mit einem bestimmten Wasserüberschuß angerührt wird, 8 Tage bei 40° C im Thermostaten in Berührung bleibt[2]. H. Freytag

Zum Nachweis kleiner Nitratmengen in den elektrolytischen Verchromungsbädern eignet sich nach J. Ibarz-Aznárez und J. B. Vericat-Raga[3] am besten die Reaktion mit Brucin. In chromatfreien Lösungen beträgt die Erfassungsgrenze 1 mg/l HNO_3. Da das Chromat jedoch zuerst mit $BaCO_3$ entfernt werden muß, sinkt die Empfindlichkeit auf etwa 20 mg/l. In der chromatfreien Lösung führt man den Nachweis aus, indem man zu 1 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml der 5%igen Brucinlösung in Chloroform nach Kühlung 0,3—0,5 ml der Versuchsflüssigkeit zugibt. Man läßt vorsichtig an der Wand herunterlaufen und achtet darauf, daß die Temperatur nicht wesentlich ansteigt. An der Grenzschicht Chloroform, Schwefelsäure erscheint in Anwesenheit von Nitrat eine rote oder orange Färbung. Irmgard Schweitzer

Für die Sulfatbestimmung in Verchromungsbädern benutzen J. Ibarz-Aznárez und J. B. Vericat-Raga[4] folgende Modifikation des Verfahrens von Willard-Schneidewind[5]: 5—25 ml der Analysenlösung werden auf 50 ml verdünnt, mit 5 ml konz. Salzsäure und der zur Reduktion von CrO_3 notwendigen Menge Äthanol versetzt. Nach Beendigung der Reduktion werden die Oxydationsprodukte des Alkohols und dessen geringe Überschüsse verkocht. Man versetzt dann mit 100 ml konz. Essigsäure und 100 ml Wasser, erhitzt einige Minuten, fügt in der Wärme 10 ml 10%ige $BaCl_2$-Lösung zu, beläßt einige Zeit auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht mit 2%iger Essigsäurelösung, glüht und wägt. — Der prozentuale Fehler liegt bei + 0,1 bis 0,15%. Irmgard Schweitzer

Die Bestimmung von Thiosulfat und Sulfit in Kupfercyanid enthaltenden galvanischen Bädern kann nach Gy. Straub und A. S. Kiss[6] in folgender Weise

[1] Ann. Chimica **44**, 709—718 (1954). Univ. Rom (Italien).

[2] Fratini, N.: Ann. Chimica **40**, 461 (1950); **41**, 274 (1951).

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 985—988 (1954). Univ. Barcelona. Inst. A. de G. „Rocasolano" del C.S.I.C. (Spanien).

[4] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 989—990 (1954). Univ. Barcelona (Spanien).

[5] Willard, H. H., and R. Schneidewind: Trans. Amer. electrochem. Soc. **56**, 333 (1929).

[6] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 43—45 (1955) [Ungarisch]. Techn. Univ., Veszprém (Ungarn).

durchgeführt werden. — *Bestimmung von Thiosulfat.* 10–15 ml der Lösung werden mit 5 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung vermischt, am Sandbad (110—120° C) 10 min erwärmt, dann bis zum Erscheinen der Opalescenz mit kalt gesättigter Sublimatlösung (ungefähr 30—40 ml) und noch 2 ml versetzt. Nach Erwärmen auf dem Sandbad bis zum Zusammenballen des Niederschlags wird dieser abfiltriert, und mit 2—3 ml kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit 20 ml 5%iger Eisen-(III)-chloridlösung versetzt und mit Wasser auf 100 ml ergänzt. Die Extinktion der roten Lösung wird nach 5 min im PULFRICH-Photometer (Filter S 47 oder S 53) gemessen. Die Genauigkeit beträgt ± 2%. — *Zur Bestimmung des Sulfitgehaltes* werden 5 ml Lösung in einem 250 ml-Jodzahlkolben in dünnem Strahl mit 10 ml 20%iger Bariumchloridlösung vermischt, nach 15 min wird filtriert, der Niederschlag zweimal mit je 10 ml heißem Wasser gewaschen und samt dem Filter in dem Jodzahlkolben mit 25 ml 0,1 n Jodlösung versetzt. Nach Zugabe von 20 ml 10%iger Salzsäure wird der Jodüberschuß mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gemessen. Vom Jodverbrauch wird der für das Thiosulfat entfallende Anteil abgezogen und die Sulfitmenge entsprechend der Löslichkeit von Bariumsulfit um 5,5% erhöht. Die so erhaltenen Werte sind auf ± 1% genau. J. PLANK

Zur Tartratbestimmung in Kupfercyanidbädern haben O. A. OHLWEILER und J. O. MEDITSCH[1] das übliche Bestimmungsverfahren[2] etwas abgeändert, indem sie auf den Zusatz von Nitrobenzol bei der Fällung des Cyanides mit Silbernitrat verzichten. Man erkennt dann die Vollständigkeit der Fällung an der Koagulation des Silbercyanides und an der Farbänderung von Weiß nach Blaugrau. Die anschließende Tartratbestimmung geschieht auf oxydimetrischem Wege. — *Ausführung.* In einem 250 ml-Meßkolben versetzt man 5 ml Probelösung mit 100 ml Wasser, etwas Phenolphthalein und tropfenweise mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Man fügt tropfenweise 10%ige Silbernitratlösung zu, bis die Färbung des Niederschlages von Weiß nach Blaugrau wechselt. Nach 1 min wird filtriert, 50 ml des Filtrates werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure, 5 g Mangan(II)-sulfat und 100 ml Wasser versetzt, auf 70° C erhitzt, worauf man 20 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung unter Rühren zufügt. Nach 5 min kühlt man ab, gibt 2 g Kaliumjodid und 2 ml 1%ige Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. K. BRODERSEN

Zinksulfid- und Cadmiumsulfid-Phosphore werden nach S. B. DEAL[3] in Anlehnung an die Methode von R. LOOFBOUROW und H. A. FREDIANI[4] ohne chemische Trennung polarographisch in folgender Weise mit einem Standardzusatz an Blei als Bezugssubstanz analysiert. 20 mg der Probe werden möglichst rasch und verlustlos unter Erwärmen in 10 ml Salzsäure (1:1) gelöst; die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml Wasser aufgenommen und mit maximal 30 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zugabe von 10 ml Bleinitratlösung, entsprechend genau 10 mg Blei, und 50 ml Grundlösung, die 0,2 n an KCl ist und 5 ml Methylrot-Bromkresolgrünlösung enthält (aus 0,2%igen alkoholischen Lösungen beider Farbstoffe im Verhältnis 3:2 hergestellt), wird aufgefüllt und sorgfältig durchgemischt. 5—10 ml dieser Lösung werden 5 min mit Stickstoff belüftet und in Stickstoffatmosphäre bei einer Tropfzeit zwischen 3 und 5 sec polarographiert. Das Verhältnis des Diffusionsstroms des Cadmiums ($E_{1/2}$ bei —0,60 V) bzw. des Zinks ($E_{1/2}$ bei —1,0 V) zu dem des Bleis

[1] Chemist-Analyst **44**, 19—20 (1955). Escola de Engenharia, P. Alegre (Brasilien).
[2] PFANHAUSER, W.: Galvanotechnik, Bd. II, S. 1101, Leipzig 1941.
[3] Analyt. Chemistry **27**, 118—120 (1955). Radio Corp. of America, Lancaster, Pa.
[4] Analyst (London) **73**, 384 (1948).

($E_{1/2}$ = —0,4 V) wird mit Eichaufnahmen verglichen. Es ist zwischen 4 und 28 mg Cd bzw. Zn deren Konzentration linear proportional. Weitere Korrekturen erübrigen sich, ebenso bedarf es keiner besonderen Temperaturkonstanz. Die Analysen sind auf mindestens 1% genau. K. Cruse

Zum Nachweis von Epoxyden in erhitzten Fetten modifiziert C. Seelkopf[1] die von K. Blumrich und G. Bandel[2] veröffentlichte Methode, die auf der Bestimmung des nach Einwirkung von Trimethylaminhydrochlorid angelagerten Chlorwasserstoffs beruht. Verf. empfiehlt Eisessig als Lösungsmittel. Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs wurde nach Volhard aus der Differenz des HCl-Gehaltes vor und nach der Reaktion vorgenommen. Unter diesen Bedingungen werden die Fehlermöglichkeiten durch störende Substanzen vermieden. In frischen, unbehandelten Fetten und Ölen konnten mit Hilfe dieser Methode keine Epoxyde nachgewiesen werden. Doris Heiligmann

Die Absorptionsspektra von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen im fernen Ultraviolett eröffnen für den Analytiker neue Möglichkeiten der Untersuchung. L. C. Jones jr. und L. W. Taylor[3] beschreiben an Hand einer Skizze ein geeignetes Spektrometer und bestimmen die Absorptionsspektra von 69 reinen Kohlenwasserstoffen, teils im Gaszustand, teils in Lösung, bei Wellenlängen von 1600—2300 Å. An Beispielen von *Paraffinen, Naphthenen, acyclischen* und *cyclischen Mono-Olefinen, Allenen,* Verbindungen mit *konjugierten* und *nicht konjugierten Doppelbindungen, Acetylen-, Benzol-* und *Naphthalinderivaten,* sowie komplizierteren Ringsystemen werden die Zusammenhänge zwischen Absorption und Struktur diskutiert. H. Kurtenacker

Zur bromatometrischen Bestimmung von Phenolen im Gaswasser benützen L. Ettre, L. Herédy und M. Kovács[4] das von E. Kres[5] abgeänderte Verfahren von W. F. Koppeschar[6]. Es wurde der Einfluß der Bromierungszeit auf die Bromsubstitution, die Anwendbarkeit der Methode auf Phenolgemische und der Einfluß der Verunreinigungen des Gaswassers auf die Genauigkeit der Methode untersucht. — *Arbeitsweise.* 100 ml filtriertes Gaswasser werden in einem 500 ml-Fraktionierkolben mit 50 ml Kupfersulfatlösung (100—120 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$/l) versetzt und mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Das Wasser wird bis auf einen Rest von 20 ml abdestilliert, nach Zugabe von 50 ml Wasser wird wieder destilliert bis 20 ml verbleiben. In dieser Weise gelangt der ganze Monophenolgehalt in die Vorlage. Der auf 500 ml ergänzten Lösung werden 10 ml entnommen, in einem Jodzahlkolben mit 50 ml Kaliumbromat-bromidlösung (1,6702 g $KBrO_3$ + 6 g KBr in 1 l gelöst; 1 ml ≅ 0,0045504 g Br) versetzt, mit 20 ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert, der Kolben verschlossen und eine bestimmte Zeit beiseite gestellt. Dann gibt man 0,5—1,0 g KJ zu, läßt weitere 15 min stehen und mißt schließlich das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung. Da der Tribromphenolniederschlag Jod adsorbiert und auch in der austitrierten Lösung blau bleibt, werden zweckmäßig vor der Beendigung der Titration 5 ml Chloroform zugegeben, worin der Niederschlag löslich ist. Die Versuche ergaben, daß die Bromaufnahme mit der Bromierungszeit

[1] Fette u. Seifen **57**, 111—113 (1955). Deutsche Forsch.-anst. f. Lebensmittelchem., München.

[2] Angew. Chem. **54**, 375 (1941).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 228—237 (1955). Shell Oil Co., Wood River, Ill. (USA).

[4] Magyar Kémikusok Lapja **10**, 23—29 (1954) [Ungarisch]. Forsch.-Inst. Veszprém (Ungarn).

[5] Brennstoff-Chem. **11**, 369 (1930); vgl. auch diese Z. **103**, 141 (1935).

[6] Diese Z. **15**, 233 (1876).

ansteigt. Für Gaswasser, das neben Carbolsäure auch Kresole und Xylenole enthält, erwies sich eine mittlere Einwirkungsdauer von 45 min als zweckmäßig. Zur Berechnung dient ein empirischer Faktor $f = 0{,}0017$. Man findet den Monophenolgehalt in Gramm/Liter nach der Gleichung $n = 500\ C \cdot f$, worin C den Thiosulfatverbrauch für 50 ml $KBrO_3$-KBr-Lösung bedeutet. In derselben Weise wird der Phenolgehalt von Teerölen bestimmt, nachdem aus diesen die sauren Öle mit 15 bis 20%iger Kalilauge ausgeschüttelt, aus der alkalischen Lösung die Neutralöle mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert wurde. In diesem Fall ist es zweckmäßig den Carbolsäurefaktor (0,0015686) zu benützen und so den „Phenolwert" anzugeben. J. Plank

L. von Erichsen und N. Rudolphi[1] unternahmen *eine systematische Untersuchung des Reaktionsablaufes der Bromierung der Phenole.* Benutzt wurde als Reaktionsgefäß ein Kolben mit Schliffaufsatz, durch den KJ-Lösung in die Reaktionslösung gegeben werden kann und dadurch genaue Bromierungszeiten eingehalten werden können. Der Beginn der Bromierung ist die H_2SO_4-Zugabe zum $KBr/KBrO_3$-Reaktionsgemisch, durch die Br_2 frei wird. Die Reproduzierbarkeit beträgt 0,2—0,3%. Untersucht wurden 15 Phenole, die weniger als 0,3% Verunreinigungen enthielten, so Phenol, p-, m-, o-Kresol, 3,4-, 3,5-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-Dimethylphenol, 2,4,5-, 2,3,5-Trimethylphenol, 3-Methyl-5-Äthylphenol, 3,5-Diäthylphenol und p-Äthylphenol. Die Phenole unterscheiden sich in 3 Gruppen unter der Voraussetzung, daß die Bromierung am Kern stattfindet: Phenole mit erfaßbarer Tribromstufe, mit erfaßbarer Dibromstufe und mit undefiniertem Bromierungsverlauf. Dieses wird deutlich gemacht an Hand von Bromzahl-Zeit-Diagrammen. Phenole mit erfaßbarer Tribromstufe sind: Phenol, m-Kresol, 3,5-Dimethylphenol, 3-Methyl-5-Äthylphenol und 3,5-Diäthylphenol, mit erfaßbarer Dibromstufe: o-Kresol, 2,3-Dimethylphenol und 2,5-Dimethylphenol, mit undefiniertem Bromierungsverlauf: p-Kresol, p-Äthylphenol, 3,4-, 2,4-, 2,6-Dimethylphenol, 2,4,5- und 2,3,5-Trimethylphenol. Die Feststellungen bedeuten für die *Abwasseruntersuchung,* daß eine anteilige Veränderung der verschiedenen Phenole eine quantitative Änderung des Phenolgehaltes vortäuscht, wenn die Bromzahl als Maß für den Phenolgehalt herangezogen wird. R. Helmers

Zur polarographischen Bestimmung von Magnesium in Kohle- und in Koksasche nach dem Verfahren von K. G. Stone und N. H. Furman[2] haben L. J. Edgcombe und G. R. E. C. Gregory[3] eine *Vorschrift* ausgearbeitet: Im Anschluß an die Vorbehandlung nach L. J. Edgcombe und D. R. Hewett[4] wird $^1/_5$ der auf 50 ml ergänzten Probelösung zur Entfernung von Mangan und Platin in der Porzellanschale mit etwa 2 mg Hydroxylaminhydrochlorid zur Trockne gedampft, 30 min auf 450—500° C erhitzt, 1 Std bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt und mit 5 ml Wasser durch Sieden extrahiert. Die Lösung wird dann mit 10 ml Pufferlösung (0,036 m Ammoniumchlorid, 0,25 m Ammoniak; p_H 10) und 5 ml Oxinlösung (0,05%ige Lösung von aus 40%igem Alkohol umkristallisiertem Oxin in 5%igem Alkohol) vermischt, auf 25 ml aufgefüllt und bei häufigem Durchschütteln 2 Std stehen gelassen. Die Suspension kann dann nach Belüften mit Stickstoff (15 min) direkt von —1,0 bis —1,6 V gegen die Quecksilberbodenanode polarographiert werden. Bei Gehalten bis zu 5% Mg arbeitet man nach dieser Methode ebenso genau wie gravimetrisch. Ein Gehalt von bis zu 15% Ca stört nicht. K. Cruse

[1] Erdöl u. Kohle **8**, 16—19 (1955). Univ. Bonn.
[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 596 (1944).
[3] Analyst (London) **80**, 236—237 (1955). Fuel Res. Station, Greenwich, London.
[4] Analyst (London) **79**, 755 (1954). (Referat folgt in Bd. 149.)

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Arsen in Kohlen veraschen L. J. Edgcombe und H. K. Gold[1] die Probe bei Gegenwart von MgO und $Ca(OH)_2$, dest. Arsen als Chlorid ab und erfassen es colorimetrisch als Molybdänblau. — *Ausführung.* Die Mischung aus 1 g lufttrockener Kohle und 1 g Magnesiumoxyd befeuchtet man mit 2—3 ml gesättigtem Kalkwasser, erhitzt langsam (70 bis 90 min) auf 675° C und verbrennt den Kohlenstoff bei dieser Temperatur vollständig. Zum Rückstand gibt man im Destillierkolben 5 g krist. Calciumchlorid, 0,2 g Hydrazinsulfat, 0,02 g Kaliumbromid, 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser. Man destilliert bis der Rückstand fast trocken ist, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und destilliert ein zweites Mal. Das Ende des Kühlers taucht in eine Mischung aus 2 ml konz. Salpetersäure und 10 ml Wasser. Im Destillat vertreibt man durch zweimaliges Eindampfen auf dem Wasserbad die Salpetersäure, spült den Rückstand mit höchstens 2,5 ml Wasser in einen Meßzylinder, der 2 ml 0,1 n Jodlösung und 2 ml 1 n $NaHCO_3$-Lösung enthält, gibt langsam 2 ml schwefelsaure Molybdatlösung (13 n Schwefelsäure und 9,5%ige Ammonmolybdatlösung 1 : 1 gemischt) und so viel 5%ige $NaHSO_3$-Lösung hinzu, bis die Jodlösung entfärbt ist. Dann versetzt man langsam mit 1 ml verdünnter $SnCl_2$-Lösung (40%ige Lösung in konz. Salzsäure auf das 200fache verdünnt), verdünnt auf 10 ml und mißt nach 5 min die Färbung z. B. mit einem Spekkerabsorptiometer mit Rotfilter Nr. 608. Mit bekannten Arsenmengen wird eine Eichkurve aufgestellt. Eine Blindprobe mit den Reagentien ist durchzuführen. G. Denk

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

Für den toxikologischen Nachweis von Barbituraten und Sulfonamiden empfehlen W. Arnold und L. Ebert[2] die Kristallfällungsreaktionen mit Schwermetalljodidkomplexen nach F. Lüdy-Tenger[3], die auch von Kaiser und Mitarb.[4] angewandt wurden. Außerdem geben Kaliumwismutjodidlösung mit Sulfaguanidin und gesättigte Sulfanilsäurelösung mit Prontosil, Uliron und Neo-Uliron charakteristische Kristalle. Die Arbeit enthält Mikrophotographien der Kristallreaktionen von 12 Barbituraten und 15 Sulfonamiden. H. Sperlich

Der Nachweis von E 605 in Organteilen oder Speiseresten ist nach J. Derkosch, H. Jansch, P. Leutner und F. X. Mayer[5] am sichersten mit Hilfe der UR- und UV-Absorptionsspektren möglich. Die Averell-Norris-Reaktion[6] ist für diesen Zweck wohl empfindlich genug, aber nicht hinreichend spezifisch, weil sich diazotierbare und kuppelbare Verbindungen bei der Aufarbeitung von *Leichenmaterial* in unkontrollierbarer Art und Menge bilden. Auch der Nachweis über das Spaltprodukt p-Nitrophenol[7] ist nicht eindeutig, weil eine schwache Gelbfärbung beim Erhitzen von Extrakten aus Organmaterial im alkalischen Medium immer entsteht. Die Abtrennung der Ester vom Substrat gelingt durch Wasserdampfdestillation.

[1] Analyst (London) **80**, 155—157 (1955). Fuel Res. Station, Greenwich, London.

[2] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **43**, 252—258 (1954). Univ. Leipzig.

[3] Pharmac. Acta Helvetiae **1944**, 385.

[4] Kaiser, H., u. W. Lang. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 281 (1952); vgl. diese Z. **139**, 464 (1953). — Lang, W., u. H. Stephan: Süddtsch. Apotheker-Ztg. **90**, 739 (1950). — Lang, W.: Arzneimittel-Forsch. **1**, 314 (1951); vgl. diese Z. **137**, 307 (1952/53). — Kaiser, H.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**, 230 (1952); vgl. diese Z. **139**, 388 (1953).

[5] Mh. Chem. (Wien) **85**, 684—692 (1954). Univ. Wien.

[6] Averell, P. R., and M. V. Norris: Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 238 (1951).

[7] Schwerd, W., und G. Schmidt: Dtsch. med. Wschr. **77**, 372 (1952).

Liegen größere Konzentrationen vor, so läßt sich durch Aufnahme des UR-Absorptionsspektrums vom Ätherextrakt des Wasserdampfdestillates E 605 nachweisen und auch entscheiden, ob der Diäthyl- oder der Dimethylester vorliegt. Wesentlich geringere Konzentrationen, wie sie in Organteilen zu erwarten sind, können nur im UV-Spektrum erkannt werden. Eine Unterscheidung der beiden Ester ist hierbei jedoch nicht möglich. Das Problem der Störstoffe wurde bisher nur unvollständig gelöst. Nimmt man aber z. B. bei Mageninhalt das Spektrum der Störstoffe gesondert auf und bildet die Differenzen der Extinktionen, so ergibt sich mit hinreichender Annäherung der Absorptionsverlauf von E 605, sofern dieses vorliegt. Auch die Konzentration kann auf diese Weise größenordnungsmäßig bestimmt werden. In der Arbeit sind die UR- und UV-Absorptionsspektren der beiden Ester sowie die UV-Spektren verschiedener nahestehender Verbindungen wie Nitrobenzol, p-Nitrophenol, p-Nitroanisol und p-Anisidin wiedergegeben. W. FISCHER

Zum toxikologischen Nachweis von Dromoran (3-Oxy-N-methyl-morphinan-tartrat), Morphin, Dilaudid, Cardiazol, Coramin und Atropin mit Hilfe der Papierchromatographie machen H. KAISER und H. JORI[1] u. a. folgende Angaben. R_f-Werte bei Verwendung des Lösungsmittels n Butanol—0,1 n Salzsäure (1:1) und aufsteigender Arbeitsweise: Dromoran 0,77, Morphin 0,31, Dilaudid 0,32, Cardiazol 0,86, Coramin 0,32, Atropin 0,57. *Sprühreagentien:* 1. DRAGENDORFF-Reagens (Kaliumwismutjodidlösung) gibt mit allen Substanzen rotbraune Flecke. 2. Berlinerblau-Reagens (0,1 g Kaliumcyanoferrat(III) in 2 ml Wasser gelöst und mit je 10 ml 96%igem Äthanol und Äther sowie mit 5 Tropfen Eisenchloridlösung DAB 6 versetzt) gibt mit Dromoran, Morphin und Dilaudid blaue Flecke, die durch Auswaschen des Chromatogramms mit Wasser haltbar gemacht werden können. — Die Isolierung der Arzneimittel erfolgt nach STAS-OTTO. Dabei können Dromoran aus natronalkalischer, Cardiazol und Coramin aus weinsaurer und natronalkalischer Lösung mit Äther extrahiert werden. Dromoran kann colorimetrisch mit diazotiertem p-Nitranilin, Morphin nach einer neuen Methode, die auf der Bildung von Berlinerblau beruht, bestimmt werden. Morphin und Dilaudid, die papierchromatographisch nicht unterschieden werden können, lassen sich mit Hilfe von Kristallfällungsreaktionen mit Hexachloroplatinsäure, Kaliumeisenjodidlösung, Kaliumkupferjodidlösung, Kaliumwismutjodidlösung, Palladiumchlorid, Jodjodkalium, Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberchlorid differenzieren (Mikrophotographien im Original). H. SPERLICH

Druckfehlerberichtigungen

In der Arbeit W. NODDACK, G. ECKERT und K. RIEDEL[2] *„Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden 1. Mitteilung: Die Bestimmung des Magnesiums"* sind 2 Druckfehler zu berichtigen: 1. Seite 420, Tab. 1, Nr. 5, Spalte 3 muß es statt 40° C richtig heißen: 210° C. — 2. Seite 424, Zeile 18 muß es statt $\overset{}{\underset{H^+}{\rightleftharpoons}}$ richtig lauten: $\overset{}{\underset{H^+}{\rightleftharpoons}}\left(\text{oder: } \overset{H^+}{\rightleftharpoons}\right)$.

In dem Referat E. HEINERTH[3] *„Zur Kieselsäurebestimmung in Waschmitteln"* soll es in der 5. Zeile nicht 5 ml sondern 25 ml Schwefelsäure heißen. (Privatmitteilung von Herrn Dr. E. HEINERTH. — Der Druckfehler befindet sich auch in der Originalarbeit.)

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 224—242, 253—258 (1954) Katharinenhospital-Apotheke, Stuttgart.

[2] Diese Z. **147**, 417—426 (1955).

[3] Diese Z. **147**, 429 (1955).